E 1446

7.88

REVISTA DE CHIMIE

„Referativa"

1988 OKT. 18

CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC

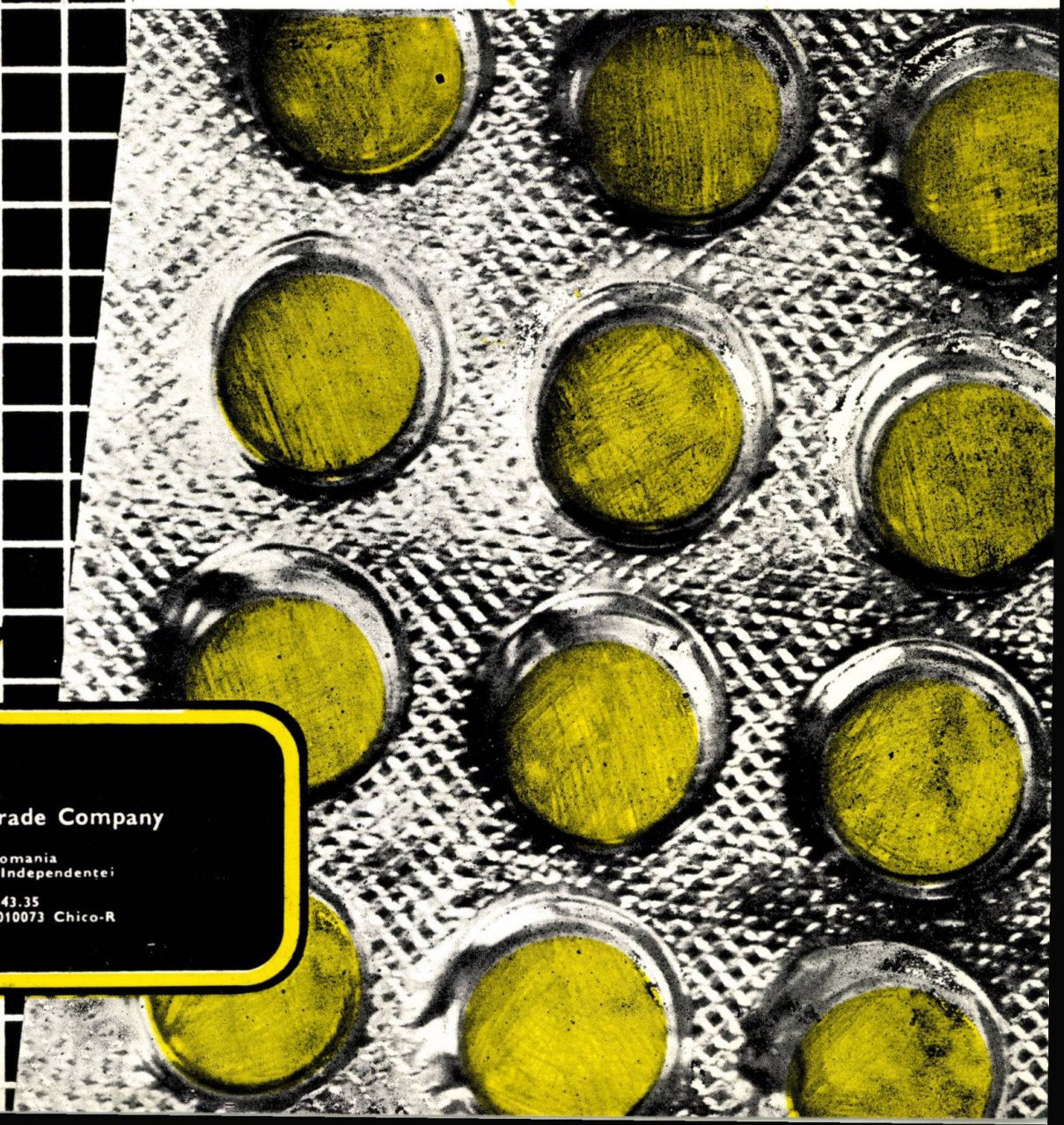
INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
Romania

iulie 1988
vol. 39 — pag. 569—648
Chem. Abs.
RCBUAU 39(7)-569—648(1988)

ROMANIAN DRUGS

TRADE MARKS KNOWN WORLD-WIDE!

- GEROVITAL H3® — general stimulant for metabolism.
- ASLAVITAL® — growth stimulant for children.
- BOICIL® — antialgic, decontractant, antirheumatic.
- TROFOPAR® — hepatoprotective, hepatotrophic.
- RODILEMID® — herpes medication.
- APILARNIL® — complex tonic, based on bee products.



Exporter:

CHIMICA
Foreign Trade Company

Bucharest – Romania
202 A, Splaiul Independenței
P.O.B.: 5915
Telephone: 49.43.35
Telex: 011489/010073 Chico-R
Fax: 49.67.85

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

iulie 1988
vol. 39, pag. 569—648
Chem. Abs:
RCBUAU 39 (7) 569—648 (1988)

7

COLEGIUL DE REDACȚIE

MARIA IONESCU (președinte); GAVRIL MUSCA (vicepreședinte); SEVER ȘERBAN; (vicepreședinte).
FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI; MIHAI ELIAN; EMIL GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA; IONEL HAIDUC; VALERIU JINESCU; DIAMANTA LAUDONIU; CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; BUJOR OLTEANU; NICOLAE POPOVICI; IULIU RUȚĂ; CONSTANTIN SÂRBU; TEODOR ȘUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor șef); VICTORIA ANTONIU (secretar principal de redacție); CAMELIA SUCIU (redactor)

I. SEBE și D. ENE
Sinteza unui nou naftol benzimidazolic și a unor pigmenți derivați 573

V. ȘUNEL, C. CIUGUREANU, C. BUDEANU, N. ANTOHE și M. POPA
Sinteze de substanțe anticanceroase. Azotiperite cu suport de esteri ai acidului *p*-nitro- și *p*-aminobenzoil-*D*, *L*-asparagic 577

T. DELEANU
Mărirea preciziei estimărilor statistice 582

M. ZAMFIR, V. GĂZDARU, L. JECU, A. NIȚĂ și S. MIHAILCIUC
Sistemele celulazice. I. Rolul sistemelor celulazice, producere și biosinteză 586

I. T. HUDEA
Reducerea consumurilor energetice în industria de amoniac a României 589

O. FLOAREA și M. MIHAI
Optimizarea filtrării. II. Determinarea suprafețelor optime de filtrare la diferență de presiune constantă 593

G. PANAITESCU
Reconcilierea datelor de bilanț material afectate de erori parțial definite 599

I. R. FILIP, V. FILIP și Ș. CURCĂNEANU
Aciditatea gastrică în viziunea inginerului chimist 603

R. SCOREI, L. GUIA și D. SUTIMAN
Explicitarea analitică a ratei de digestie la dezagregarea nitrică a rocilor fosfatice 606

M. PĂSCUȚ și L. SCHMIDT
Coroziunea protecției cu email anorganic vitros în prezența acidului fluorhidric 609

Ș. TEODORESCU, E. TOCACI și R. IANCU
Construcția și structurarea unei metode de calcul hidromecanic al capului tip duplex (pentru foraj — ejecție) de la instalațiile de cocsare întîrziată 612

ACTUALITATEA ȘTIINȚIFICĂ

L. ONICIU
Deschideri ale tehnologiei electrochimice spre secolul al XXI-lea 616

SCURTE COMUNICĂRI

S. SHARMA, K. K. SAXENA și R. S. SAXENA
Studiul polarografic al complecșilor de tip ligand mixt ai Cd^{2+} și Pb^{2+} cu 2,2′-bipiridilul și acidul ditiodiglicolic 622

I. HAIDUC, C. CRIȘAN, S. GOCAN și T. HODIȘAN
Determinarea vitaminei K_3 prin metode cromatografice și spectrofotometrice 623

Biotehnologie 635 • Brevete 585, 588, 602, 611, 615, 645 • Cronică 646 • Documentare 637 • Noutăți pe meridiane 625 • Recenzii 576, 598

CONTENTS

I. SEBE, D. ENE

Synthesis of a New Benzimidazole Naphthol and of Some Derivative Pigments 573

V. ŞUNEL, C. CIUGUREANU, C. BUDEANU, N. ANTOHE, M. POPA

Synthesis of Anticancerous Substances. Azotyperites Grafted on Esters of the *p*-Nitro- and *p*-Aminobenzoyl- D, L-Asparagic Acid 577

T. DELEANU

Improvement of the Accuracy of Statistical Estimations 582

M. ZAMFIR, V. GĂZDARU, L. JECU, A. NIŢĂ, S. MIHAILCIUC

Cellulase Systems. I. Role of Cellulase Systems Manufacturing and Biosynthesis 586

I. T. HUDEA

Reduction of Energy Consumption in the Romanian Ammonia Industry 589

O. FLOAREA, M. MIHAI

Optimization of the Filtration. II. Determining of Optimum Filtration Surfaces at Constant Pressure Difference 593

G. PANAITESCU

Reconciliation of the Material Ballance Data Affected by Partially Defined Errors 599

I. R. FILIP, V. FILIP, Ş. CURCĂNEANU

Gastric Acidity from the Chemical Point of View 603

R. SCOREI, L. GUIA, D. SUTIMAN

Analytical Explanation of the Digestion Rate in the Case of Phosphoric Ores Decomposition with Nitrates 606

M. PĂSCUŢ, L. SCHMIDT

Corrosion of the Inorganic Hyaline Enamel Protections in the Presence of Hydrofluoric Acid 609

Ş. TEODORESCU, E. TOCACI, R. IANCU

Achievement and Structure of a Hydromechanical Calculation Method for the Grout Hole Head (Drilling-Ejection) from the Delayed Coke Producing Plants 612

SCIENTIFIC PROGRESS REPORTS

L. ONICIU

Prospects of Electrochemical Technology in the 21—st Century 616

BRIEF REPORTS

S. SHARMA, K. K. SAXENA, R. S. SAXENA

Polarographical Study of the Mixed Ligand Complexes of Cd^{2+} and Pb^{2+} with 2,2′-Dipyridile and Dithiodiglycolic Acid 622

I. HAIDUC, C. CRIŞAN, S. GOCAN, T. HODIŞAN

Determination of K_3 Vitamine by Chromatography and Spectrophotometry 623

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

СОДЕРЖАНИЕ

И. СЕБЕ, Д. ЕНЕ

Синтез нового бензимидазольного нафтола и производных пигментов 573

В. ШУНЕЛЬ, К. ЧУГУРЯНУ, К. БУДЯНУ, Н. АНТОНЕ, М. ПОПА

Синтез антиканцерогенных веществ. Азотиперитов на носителях-эфирах п-нитро- и п-аминобензил-D, L-аспарагиновой кислоты 577

Т. ДЕЛЯНУ

Повышение точности статистических оценок 582

М. ЗАМФИР, В. ГЭЗДАРУ, Л. ЖЕКУ, А. НИЦЭ, С. МИХАИЛЧУК

Целлюлазные системы. I. Роль целлюлазных систем, получение и биосинтез 586

И. Т. ХУДЯ

Снижение энергетических расходов в аммиачной промышленности Румынии 589

О. ФЛОАРЯ, М. МИХАЙ

Оптимизация фильтрации. II. Определение оптимальных поверхностей фильтрования при постоянном перепаде давления 593

Г. ПАНАИТЕСКУ

Устранение несоответствия данных материального баланса, затронутых частично определенными ошибками 599

И. Р. ФИЛИП, В. ФИЛИП, Ш. КУРКЭНЯНУ

Желудочная кислотность в понимании инженера химика 603

Р. СКОРЕЙ, Л. ГУЯ, Д. СУТИМАН

Аналитическое выражение скорости превращения при азотном разрушении фосфатных пород 606

М. ПЭСКУЦ, Л. ШМИДТ

Коррозия защиты из неорганической стеклообразной эмали в присутствии фтористоводородной кислоты 609

Ш. ТЕОДОРЕСКУ, Е. ТОКАЧЬ, Р. ЯНКУ

Конструкция и структурирование гидромеханического метода расчета головки типа дуплекс (для бурениязжекции) установок для запаздывающего коксования 612

НОВЫЕ НАУЧНЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ

Л. ОНИЧУ

Взгляд электрохимической технологии в XXI век 616

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

С. ШАРМА, К. К. САКСЕНА, Р. С. САКСЕНА

Полярографическое изучение комплексов типа смешанного лиганда Cd^{2+} и Pb^{2+} с 2,2′-дипиридилом и дитиодигликолевой кислотой 622

И. ХАЙДУК, К. КРИШАН, С. ГОКАН, Т. ХОДИШАН

Определение витамина K_3 хроматографическими и спектрофотометрическими методами 623

Желающие вступить в переписку авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România

INHALT

I. SEBE, D. ENE

Synthese eines neuen Benzimidasolnaftols und einiger anfallender Pigmente 573

V. ŞUNEL, C. CIUGUREANU, C. BUDEANU, N. ANTOHE, M. POPA

Synthesen von Antikrebssubstanzen. Azotyperite mit einem Träger von *p*-Nitro- und *p*-Aminobenzoyl-D, L-asparaginsäureestern 577

T. DELEANU

Erhöhung der Genauigkeit der statistischen Bewertungen 582

M. ZAMFIR, V. GĂZDARU, L. JECU, A. NIŢĂ, S. MIHAILCIUC

Cellulasesysteme. I. Die Rolle der Cellulasesysteme, Herstellung und Biosynthese 586

I. T. HUDEA

Verminderung des Energieverbrauchs in der Ammoniakindustrie Rumäniens 589

O. FLOAREA, M. MIHAI

Optimierung der Filtrierung. II. Ermittlung der optimelen Filtrierungsflächen bei konstantem Druckunterschied 593

G. PANAITESCU

Verbesserung der Daten des Stoffbilanzes, die von teilweise definierten Fehlern gekennzeichnet sind. 599

I. R. FILIP, V. FILIP, Ş. CURCĂNEANU

Magenacidität aus dem Gesichtspunkt des chemischen Ingenieurs 603

R. SCOREI, L. GUIA, D. SUTIMAN

Analytische Erklärung der Digestionsrate bei der nitrischen Zersetzung von Phosphatgesteinen 606

M. PĂSCUŢ, L. SCHMIDT

Korrosion des Schutzes mit anorganischem Glasemail in der Anwesenheit der Fluorsäure 609

Ş. TEODORESCU, E. TOCACI, R. IANCU

Bildung und Strukturierung einer hydromechanischen Rechnungsmethode für den Doppelkopf (zum Bohren und Ausstossen) aus den verzögerten Verkockungsanlagen 612

WISSENSCHAFTLICHE AKTUALITÄT

L. ONICIU

Aussichten der elektrochemischen Technologie für das XXI. Jahrhundert 616

KURZBERICHTE

S. SHARMA, K. K. SAXENA, R. S. SAXENA

Polarographische Untersuchung der Komplexverbindungen vom gemischten Ligandentyp von Cd^{2+} und Pb^{2+} mit 2,2′-Dipiridyl und Dithiodiglykolsäure 622

I. HAIDUC, C. CRIŞAN, S. GOCAN, T. HODIŞAN

Bestimmung vom K_3-Vitamin durch chromatographische und spektrophotometrische Methoden 623

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

SOMMAIRE

I. SEBE, D. ENE

Synthèse d'un nouveau naphtol benzymidazolique et de quelques pigments dérivés 573

V. ŞUNEL, C. CIUGUREANU, C. BUDEANU, N. ANTOHE, M. POPA

Synthèses des substances anticancereuses. Azotipérites à support d'esthers de l'acide *p*-nitro et *p*-aminobenzoïl-D, L-asparagique 577

T. DELEANU

Accroissement de la précision des estimations statistiques 582

M. ZAMFIR, V. GĂZDARU, L. JECU, A. NIŢĂ, S. MIHAILCIUC

Systèmes cellulasiques. I. Rôle des systèmes cellulasiques de production et biosynthèse 586

I. T. HUDEA

Réduction des consommations énergétiques dans l'industrie de l'ammoniac de la Roumanie 589

O. FLOAREA, M. MIHAI

Optimisation de la filtration. II. Détermination des surfaces optimales de filtration à différence de pression constante 593

G. PANAITESCU

Réconciliation des données de bilan matériel affectées par des erreurs partiellement définies 599

I. R. FILIP, V. FILIP, Ş. CURCĂNEANU

Acidité gastrique dans la vision de l'ingénieur chimiste 603

R. SCOREI, L. GUIA, D. SUTIMAN

Clarification analytique du taux de digestion de la désagégation nitrique des roches phosphatiques 606

M. PĂSCUŢ, L. SCHMIDT

Corrosion de la protection à émail inorganique vitreux dans les conditions de la présence de l'acide fluorhydrique 609

Ş. TEODORESCU, E. TOCACI, R. IANCU

Construction et structuration d'une méthode de calcul hidromecanique de la tête type duplex (pour forage éjection) des installations de cokéfaction retardée 612

ACTUALITÉ SCIENTIFIQUE

L. ONICIU

Nouvelles orientations de la technologie électrochimique vers le XXI-ème siècle 616

BRÈVES COMMUNICATIONS

S. SHARMA, K. K. SAXENA, R. S. SAXENA

Etude polarographique des complexes de type ligand mixte du Cd^{2+} et Pb^{2+} à 2,2′-bipyridile et acide dithiodiglicolique 622

I. HAIDUC, C. CRIŞAN, S. GOCAN, T. HODIŞAN

Détermination de la vitamine K_3 par méthodes chromatographiques et spectrophotométriques 623

**Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România**

TEMATICA REVISTEI DE CHIMIE

Servind știința și tehnica, Revista de Chimie are drept scop să sprijine, prin materialele pe care le publică și prin problemele pe care le discută, realizarea în cele mai bune condiții a sarcinilor trasate industriei chimice prin hotărîrile de partid și de stat.

Tematica revistei este profilată să cuprindă problemele care interesează cercetarea, proiectarea, producția, controlul fabricației, calitatea producției, protecția muncii, informarea și perfecționarea cadrelor.

I. PROBLEME DE CERCETARE

Articole care se referă la cunoașterea și dezvoltarea bazei teoretice a proceselor și a operațiilor de bază, care privesc tehnologiile curente din industria noastră chimică, ca, de exemplu: teoria proceselor catalitice, bazele teoretice ale principalelor procese fundamentale de prelucrare a hidrocarburilor, a gazelor industriale și a materiilor prime indigene; teoria proceselor fotochimice și electrochimice care sînt aplicate în industria chimică; teoria operațiilor de prelucrare a mineralelor sau de îmbunătățire a calității produselor; mecanisme ale unor procese referitoare la sinteza organică de bază sau la sinteza fină; cercetări de analiză spectrală și cromatografice; operații unitare și procese de transfer; cinetica industrială.

Articole care se referă la cercetări și încercări de utilaje noi, cu obținerea de parametri superiori, sisteme de automatizare etc.

II. PROBLEME DE TEHNOLOGIE CHIMICĂ

Revista publică, îndeosebi, articole de cercetare și de sinteză din literatura actuală, care se referă la probleme, ca:

a. Valorificarea superioară a materiilor prime naturale și industriale.

b. Tehnologii noi sau perfecționate privind instalații chimice industriale.

c. Condiționarea apelor potabile industriale și reziduale.

d. Poluarea atmosferei.

e. Probleme de coroziune.

III. PROBLEME DE INGINERIE CHIMICĂ

a. Probleme de proiectare tehnologică de aparatură chimică de mare productivitate, automatizare, ingineria sistemelor.

b. Modelarea matematică în industria chimică.

c. Probleme tehnico-economice privind instalațiile chimice.

d. Probleme legate de exportul de patente ori licențe, precum și de instalații industriale.

IV. PROBLEME DE UTILAJ CHIMIC

a. Calculul și construcția utilajului chimic.

b. Fabricarea, montarea, repararea și întreținerea utilajului chimic.

V. PROBLEME REFERITOARE LA ORGANIZAREA ȘTIINȚIFICĂ A PRODUCȚIEI

VI. CALITATEA PRODUSELOR ȘI LĂRGIREA SORTIMENTELOR

VII. PROBLEME DE PROTECȚIA MUNCII ȘI TEHNICA SECURITĂȚII

VIII. PROBLEME DE PERFECȚIONARE ȘI SPECIALIZARE A CADRELOR TEHNICE

Articolele, studiile, notele care se vor prezenta spre publicare Revistei de Chimie trebuie să conțină elemente de tehnică nouă, să privească aspectele economice din toate punctele de vedere, să constituie un factor de progres și de dezvoltare a științei și tehnicii chimice din Republica Socialistă România.

ION SEBE
DANIEL ENE

Sinteza unui nou naftol benzimidazolic şi a unor pigmenţi derivaţi

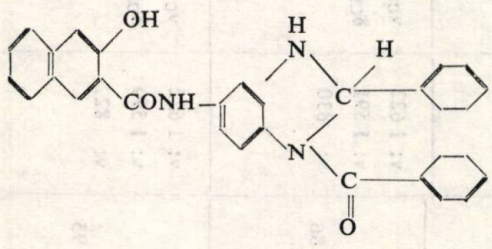
C.Z.: 547.655;547.785.5:668.8

În lucrare se prezintă sinteza unui nou naftol benzimidazolic şi a patru pigmenţi derivaţi, prin cuplarea sărurilor de diazoniu ale 4-nitroanilinei, 2-clor-4-nitroanilinei, 2-nitro-4-toluidinei şi 2-metoxi-4-nitroanilinei la acesta. Structura compuşilor sintetizaţi este verificată prin spectre în IR şi în UV-VIZ, iar proprietăţile tinctoriale prin colorarea în masă a unui lac poliesteric.

The paper presents the synthesis of a new benzimidazole naphthol and of four derivative pigments by the coupling of the former to diazonium salts of 4-nitroaniline, 2-chloro-4-nitroaniline, 2-nitro-4-toluidine and 2-methoxy-4-nitroanoiline. The structure of the synthesized compounds is studied by IR and UV—VIZ spectra, and the tinctorial properties are checked by the mass colouring of a polyester lacquer.

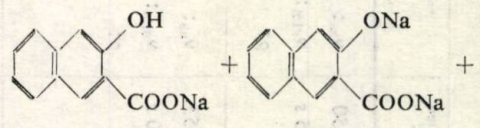
В работе излагается синтез нового бензимидазольного нафтола и четырех пигментов, производимых присоединением к нему солей диазония 4-нитроанилина, 2-хлор-4-нитроанилина, 2-нитро-4-толуидина и 2-метокси-4-нитроанилина. Структура синтезированных соединений проверялась с помощью ИКИУФ-вид. спектров, а красящие свойства-крашением в массе полиэфирного лака.

Literatura de specialitate menţionează utilizarea naftolului benzimidazolic (I) la obţinerea unor coloranţi azoici utilizaţi la colorarea lacurilor nitrocelulozice, a răşinilor alchilice şi a cernelurilor tipografice [1]:

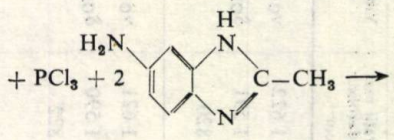


(I)

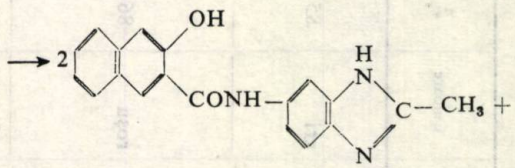
În scopul extinderii acestei clase de coloranţi, în această lucrare se arată sinteza unui nou naftol benzimidazolic şi a unor coloranţi azoici derivaţi. Naftolul se obţine prin condensarea unui amestec echimolecular de sare monosodică şi disodică a acidului 2-hidroxi-3-naftoic, preparat chiar în vasul de reacţie, cu 5-amino-2-metilbenzimidazol în prezenţa PCl_3 în solvent organic, conform ecuaţiei:



(II) (III)



(IV)



(V)

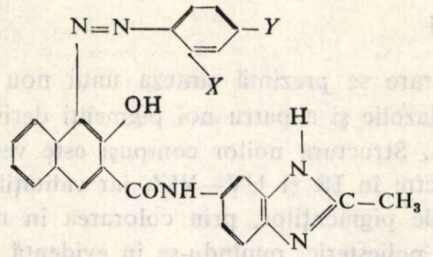
Naftolul benzimidazolic (V) este utilizat drept componentă de cuplare în reacţiile cu sărurile de diazoniu ale 4-nitroanilinei, 2-clor-4-nitroanilinei, 2-nitro-*p*-toluidinei şi 2-metoxi-4-nitroanilinei în urma cărora se obţin coloranţii cu formula generală (VI):

Dr. chim. ION SEBE şi ing. DANIEL ENE, Institutul Politehnic — Bucureşti, Facultatea de Tehnologie Chimică.

Tabelul 1

PRINCIPALELE CARACTERISTICI ALE COMPUŞILOR (V) ŞI (VI)

Formula	Timp de cuplare, h	pH	Culoare	η %	Spectru în IR								Spectre în UV—VIZ	
					Vibraţii inel imidazolic, cm^{-1}	Vibraţii nucleu aromatic, cm^{-1}	$-CH_2-$, cm^{-1}	$-CONH-$, cm^{-1}	H_2O-C, cm^{-1}	C—Cl, cm^{-1}	C—OH, cm^{-1}	NO_2, cm^{-1}	λ_{max}	$\log \varepsilon_{max}$
V	—	—	gri	85	ν: 1 622 ν: 1 591 ν: 820	$\nu_{C=C}$: 1 450 δ_{CH}: 1 225 *s*	ν_{as}: 2 961 *s* ν_{sim}: 2 873 *m* ρ: 1 045 *s*	$\nu_{C=O}$: 1 650 δ_{NH}: 1 550 ν_{C-N}: 1 300	—	—	ν: 1 140 *i* ν: 3 400	—	—	—
VI_1	2	9	roşu	86	ν: 1 621 ν: 1 590 ν: 822	$\nu_{C=C}$: 1 453 δ_{CH}: 1 200 *s*	ν_{as}: 2 960 ν_{sim}: 2 870 ρ: 1 043 *s*	$\nu_{C=O}$: 1 650 δ_{NH}: 1 550 ν_{C-N}: 1 300	—	—	ν: 1 145 *i* ν: 3 400	ν_{sim}: 1 350 ν_{as}: 1 520	335 390 *u* 430 475 520	3,89 3,86 3,84 3,78 3,77
VI_2	3	8	roşu	80	ν: 1 622 ν: 1 591 ν: 824	$\nu_{C=C}$: 1 450 δ_{CH}: 990 *s*	ν_{as}: 2 961 ν_{sim}: 2 872 ρ: 1 042 *s*	$\nu_{C=O}$: 1 650 δ_{NH}: 1 550 ν_{C-N}: 1 300	—	ν: 730	ν: 1 150 *i* ν: 3 200	ν_{sim}: 1 350 ν_{as}: 1 521	345 375 *u* 400 *i* 420 *u* 438 520	3,78 3,72 3,64 3,65 3,65 3,60
VI_3	4	9	purpuriu	86	ν: 1 622 ν: 1 591 ν: 830	$\nu_{C=C}$: 1 450 δ_{CH}: 1 000	ν_{as}: 2 960 ν_{sim}: 2 871 ρ: 1 025	$\nu_{C=O}$: 1 650 δ_{NH}: 1 550 ν_{C-N}: 1 300	ν: 1 170	—	ν: 1 121 *i* ν: 3 300	ν_{sim}: 1 351 ν_{as}: 1 520	358 375 415 465 535	3,87 3,87 3,88 3,80 3,79
VI_4	3	9	roşu purpuriu	95	ν: 1 622 ν: 1 590 ν: 827	$\nu_{C=C}$: 1 450 δ_{CH}: 1 020 *s*	ν_{as}: 2 961 ν_{sim}: 2 873 ρ: 1 035 *s*	$\nu_{C=O}$: 1 650 δ_{NH}: 1 550 ν_{C-N}: 1 300	—	—	ν: 1 120 ν: 3 300	ν_{sim}: 1 350 ν_{as}: 1 520	335 *i* 346 376 415 448 *i* 526	3,89 3,87 3,85 3,86 3,82 3,74



$(VI)_1$ $X = H$, $Y = NO_2$

$(VI)_2$ $X = Cl$, $Y = NO_2$

$(VI)_3$ $X = NO_2$, $Y = CH_3$

$(VI)_4$ $X = OCH_3$, $Y = NO_2$

Partea experimentală

1. *Sinteza naftolului benzimidazolic (V)*

Într-un balon cu patru gîturi prevăzut cu agitator, termometru, pîlnie de picurare și refrigerent descendent, se introduc 500 ml clorbenzen anhidru și 9,4 g (0,05 moli) acid 2-hidroxi-3-naftoic, se agită și se adaugă 10 ml soluție hidroxid de sodiu 30% și 7,35 g (0,05 moli) 5-amino-2-metilbenzimidazol dizolvat în 10 ml de apă. Se încălzește cu agitare la 93°C cînd clorbenzenul distilă, antrenînd apa de reacție și apa introdusă. După terminarea antrenării, se înlocuiește refrigerentul descendent cu unul ascendent, se răcește la 70°C și se adaugă din pîlnia de picurare timp de 12 h, la această temperatură, 4,46 g (0,0325 moli) triclorură de fosfor diluată cu 20 ml clorbenzen. Se încălzește apoi, cu agitare, la reflux timp de 4 h. Se răcește masa de reacție, se tratează cu carbonat de sodiu pînă la *p*H 8—8,5 și se antrenează clorbenzenul cu vapori de apă. Suspensia rămasă în vas, după antrenare, se răcește la 50°C, se filtrează și se spală cu apă caldă pînă la *p*H neutru. Precipitatul obținut de culoare gri este uscat la 80°C. Randamentul reacției este 85%. Temperatura de topire este de 365°C.

2. *Sinteza pigmenților*

a. Diazotarea 4-nitroanilinei, 2-clor-4-nitroanilinei, 2-nitro-4-toluidinei și 2-metoxi-4-nitroanilinei. Se prepară o soluție de 0,003 moli amină în apă și acid clorhidric concentrat. Peste această soluție răcită la 5°C se adaugă cu agitare 0,0031 moli azotit de sodiu soluție 30% răcită la 5°C timp de 10 min. Se controlează apoi sfîrșitul reacției de diazotare cu hîrtie iodamidonată. Soluția sării de diazoniu este apoi tamponată cu acetat de sodiu și utilizată la cuplare.

b. Cuplarea sărurilor de diazoniu ale 4-nitroanilinei, 2-clor-4-nitroanilinei, 2-nitro-4-toluidinei și 2-metoxi-4-nitroanilinei cu naftolul (V). Într-o soluție formată din 10 ml apă, 2—3 picături de Romopal 30% și 20 ml NaOH 40% încălzită la 80°C se introduc 0,951 g (0,003 moli) naftol (V) timp de 5 min. Se ridică temperatura la 98°C unde se menține pînă la dizolvare timp de 25 min. Se filtrează cald de eventualele insolubile. Naftolul astfel condiționat se utilizează la cuplare. Peste soluția de naftol răcită la 10°C se adaugă sub agitare și treptat soluția sării de diazoniu aducînd permanent *p*H-ul la valorile 8—9 prin adăugare de acetat de sodiu. După terminarea adăugării, se mai agită masa de reacție la temperatura camerei timp de 1—2 h. Precipitatul format se filtrează, se spală cu apă pînă la neutru și se usucă. Randamentele coloranților și celelalte caracteristici ale substanțelor sintetizate sînt date în tabelul 1. Pigmenții sintetizați sînt insolubili în apă și în majoritatea solvenților organici uzuali.

Rezultate și interpretarea lor

Puritatea naftolului sintetizat a fost verificată prin determinarea punctului de topire și spectru în IR, iar puritatea pigmenților prin cromatografie în strat subțire în sistem ascendent, folosind ca eluent acid acetic glacial. Structura naftolului (V) și a pigmenților VI a fost verificată prin spectre în IR și UV-VIZ. Principalele grupe funcționale ale naftolului (V) și ale pigmenților $(VI)_1$—$(VI)_4$ sînt puse în evidență prin benzile din spectrele în IR (tabelul 1) în conformitate cu datele din literatură [2]. Grupa amidică a fost caracterizată prin absorbția intensă de la 1 650 cm^{-1} (vibrație C—O întindere) prin banda intensă și ascuțită de la 1 550 cm^{-1} (vibrații N—H deformare) și prin banda de la 1 300 cm^{-1} (banda amidă III).

Grupa nitro din pigmenți a fost pusă în evidență prin prezența a două maxime de absorbție corespunzătoare vibrației simetrice ν_{NO_2} la 1 350 cm^{-1} și ν_{NO_2} antisimetric, la 1 520 cm^{-1}. Prezența grupei metoxi s-a pus în evidență prin maximul de absorbție de la 1 170 cm^{-1} (vibrație C—O întindere) iar vibrația legăturii C—Cl este pusă în evidență prin absorbție de la 730 cm^{-1}. Benzile caracteristice inelului benzimidazolic apar la 1 622 cm^{-1} și 1 591 cm^{-1} [3]. Spectrele electronice ale coloranților (VI) se prezintă sub forma unei absorbții complexe, în care se pot evidenția maxime, minime și inflexiuni redate în tabelul 1. Natura și numărul substituenților nucleului benzenic influențează forma și intensitatea absorbțiilor din această regiune. Astfel, se constată un efect batocrom al benzii din domeniul 520 nm la trecerea de la colorantul $(VI)_1$ la colorantul $(VI)_3$. La trecerea de la colorantul $(VI)_1$

la $(VI)_2$ nu se evidenţiază această deplasare, probabil din cauza diminuării mai mari a efectului $+E$ al atomului de clor de către efectul $-I$ al acestuia, faţă de aceeaşi diminuare la atomul de oxigen. La colorantul $(VI)_4$ se observă un slab efect hipercrom comparativ cu coloranţii $(VI)_1$—$(VI)_3$. Absorbţia de la 526 nm intermediară faţă de aceeaşi absorbţie la coloranţii $(VI)_1$—$(VI)_3$ se poate explica prin corelarea efectului $+I$ al grupării CH_3 cu efectul steric al grupării NO_2 din poziţia orto.

Calităţile tinctoriale ale pigmenţilor obţinuţi au fost verificate prin colorarea unui lac poliesteric. Colorarea s-a făcut prin încorporarea pigmentului într-un lac poliesteric, mostrele obţinute prezentînd stabilitatea culorii la temperaturi înalte şi rezistenţă la solvenţi.

Concluzii

În lucrare se prezintă sinteza unui nou naftol benzimidazolic şi a patru noi pigmenţi derivaţi de la acesta. Structura noilor compuşi este verificată prin spectre în IR şi UV—VIZ, iar calităţile tinctoriale ale pigmenţilor, prin colorarea în masă a unui lac poliesteric, punîndu-se în evidenţă posibilitatea aplicării lor în practică.

Bibliografie

1. GRUNDMAN, C. şi KRENTZBERGER, A., J. Am. Chem. Science, 77, 1955, p. 6559.
2. BALABAN, A. T., BANCIU, M. şi POGANY, I., „Aplicaţii ale metodelor fizice în chimia organică", Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1983.
3. RABIGER, D. şi JULLIE, M., J. Org. Chem., 29, 1964, p. 476.

Intrat în redacţie: 5.III.1987

recenzii

*** Chemical Crystallography with Pulsed Neutrons and Synchrotron X-Rays. **Cristalografie chimică cu neutroni pulsaţi şi radiaţii X sincronice.** Ed. M. A. Carrondo şi G. A. Jeffrey, Seria C: Ştiinţe matematice şi fizice, **221**, D. Reidel, Dordrecht, Olanda, 1988, 615 pag.

Cartea cuprinde 21 de conferinţe şi 16 lucrări poster care au fost prezentate sub forma unui curs, în martie 1987, la Alvor, Algarve, Portugalia. Scopul cursului a fost de a se face cunoscute şi de a se discuta proprietăţile fundamentale, avantajele şi limitările unor noi surse de radiaţii, cum sînt sursele de neutroni pulsaţi şi radiaţiile X sincronice, care, în ultimii ani, au devenit accesibile celor care se ocupă cu cercetări în domeniul cristalografiei. Cartea este astfel organizată încît lucrările apar în ordinea în care au fost prezentate şi la curs, fiecare dintre lucrări fiind urmată de o discuţie prezentată în rezumat.

Prima conferinţă, a profesorului G.A. Jeffrey, unul dintre editorii cărţii, se referă la trecutul, prezentul şi viitorul cristalografiei chimice.

În lucrarea prezentată de W. I. F. David, „Scopul şi posibilităţile cristalografiei cu neutroni pulsaţi", se discută în mod selectiv cîteva experienţe efectuate în prezent, precum şi unele posibile în viitor, asociate cu performanţele actuale ale surselor cu neutroni pulsaţi. În continuare, se arată că principalul avantaj al unor studii de difracţie cu neutroni a proteinelor şi a ltor molecule de interes biologic este localizarea atomilor de hidrogen specific, în vederea înţelegerii problemelor de biologie.

În ordinea prezentării, este de amintit lucrarea privind aplicaţiile în chimie ale difracţiei cu neutroni produşi cu surse pulsatorii în comparaţie cu sursele continue de H. Fuess.

Un număr de conferinţe este dedicat utilizării radiaţiilor X sincrotronice în cristalografia chimică, în scopul principal al unor determinări structurale. Radiaţiile sincrotronice generate de particule încărcate, care se deplasează cu viteze relativiste, dau fluxuri puternice de radiaţii X în domenii care prezintă interes pentru cercetarea cristalografică. Radiaţiile de acest tip sînt acordabile, puternic şi deosebit colimate şi, avînd o intensitate cu 3—4 ordine de mărime mai mare decît sursele de radiaţii X convenţionale, existente. Proprietăţile radiaţiilor sincrotronice sînt discutate şi ilustrate prin exemple date din cercetări recente (autor A. Kvick) asupra microcristalelor, dinamicii împrăştierii, experimente de cîmp electric şi dispersie anormală.

Una dintre aplicaţiile radiaţiilor X sincrotronice este în cristalografia proteinelor, ca şi în cazul aplicării surselor de neutroni pulsaţi. Viitorul cristalografiei proteinelor, în combinaţie cu radiaţiile X sincrotronice, pare luminos (lucrarea autorilor W. Saenger şi Christian Betzel). Afirmaţie se bazează pe experienţa proprie a autorilor şi pe cea a altor laboratoare, în domeniul producerii şi utilizării radiaţiei sincrotronice şi pe noile tehnici ale ingineriei genetice, capabile să producă proteine în cantităţi mari. Lucrările poster ale căror rezumate apar în a doua parte a cărţii, prezintă rezultatele unor cercetări concrete, referitoare la anumite substanţe organice şi anorganice, polimeri cristalini lichizi, perovsciti, precum şi probleme cum sînt relaţia dintre reactivitatea chimică şi structura cristalină la starea solidă organică, studii de catalizatori, tranziţii de fază, în toate studiile utilizîndu-se cu succes noile surse de radiaţii discutate anterior.

Cartea permite cititorului interesat în probleme de cristalografie să-şi formeze o părere asupra stadiului prezent şi asupra viitorului acestei ramuri a ştiinţei.

MARGARETA CRAIU

VALERIU ŞUNEL
CONSTANTIN CIUGUREANU
CONSTANTIN BUDEANU
NICOLAE ANTOHE
MARIANA POPA

Sinteze de substanţe anticanceroase

Azotiperite cu suport de esteri ai acidului *p*-nitro- şi *p*-aminobenzoil-*D,L*-asparagic

C.Z.: 615.7

În scopul obţinerii de noi substanţe cu activitate antitumorală, s-au sintetizat derivaţi cu grupa azotiperitică grefată pe suport de esteri ai acidului p-nitro- şi p-aminobenzoil-D,L-asparagic. Sinteza s-a realizat prin deciclizarea 2-(p-nitrofenil)-4-[2'-(dietilamino)etil-carboximetil]-Δ²-oxazolinonei-5, 2-[p-(N-formilamino)-fenil]-4-[2'-(dietilamino)etil-carboximetil]-Δ²-oxazolinonei-5 şi 2-[p-(N-acetilamino)-fenil]-4-[2'dietilamino)etil-carboximetil]-Δ²-oxazolinonei-5- cu di-(β-cloretil)-amina în mediu de dioxan anhidru.

Derivatives with the azotyperite group grafted on esters of the p-nitro- and p-aminobenzoyl-D,L-asparagic acid have been synthesized in order to obtain new tumour controlling substances. The synthesis was done by the decyclization of 2-(p-nitrophenyl)-4-[2'-(diethylamine) ethyl-carboxymethyl]-Δ²-oxazolinone-5,2-[p-(N-formylamine)-phenyl]-4-[2'-(diethylamine) ethyl-carboxymethyl]-Δ²-oxazoline-5 and 2-[p-(N-acetylamino)-phenyl]-4-[2'-(diethylamine) ethyl-carboxymethyl]-Δ²-oxazolinone-5 with di-(β-chloroethyl)-amine in a medium of anhidrous dioxane.

С целью получить вещества с антиканцеригенным действием были синтезированы производные с азотиперитной группой, привитой на носителе- эфирах п-нитро и п-аминобензоил-D,L -аспарагиновой кислоты. Синтез осуществлялся дециклизацией 2-(п-нитрофенил)--4-(2'-(диэтиламино)этил-карбоксиметил)--Δ²-оксазолинона-5,2-(п-(N-формаламино) фенил)-4-(2'-(диэтиламино) этил-карбоксиметил)-Δ²-оксазолинона-5 и 2-(п-(N-ацетиламино)-фенил)-4-(2'-диэтиламино) этилкарбоксиметил)-Δ²-оксазолинона-5 сди-(β-хлорэтил)-амином в среде безводного диоксана.

Progresele realizate în domeniul medicamentelor antitumorale se datoresc atît preocupărilor pentru sinteza acestui tip de substanţe, cît şi îmbunătăţirii metodologiei de control al produselor supuse testării. Printre substanţele folosite în terapia antitumorală un loc important îl ocupă şi unii derivaţi cu efect alchilant. Selectivitatea acestora depinde mult de natura suportului respectiv. În general, aminoacizii, metaboliţii etc., în cazul cînd sînt folosiţi ca suport, îmbunătăţesc indicii chimoterapeutici. Este cunoscut că acidul *L*-asparagic şi derivaţii săi acilaţi cu restul benzoil *p*-substituit, participînd la metabolismele organismelor animale, micşorează toxicitatea unor produse medicamentoase şi, în acelaşi timp, asigură vehicularea acestora la nivel celular [1—18]. Aceste rezultate au justificat preocuparea autorilor de a sintetiza alchilanţi a căror componentă activă, di(β-cloretil)-amina, să aibă ca suport esteri N-*p*-(N'-acilamino)-benzoil-*D,L*-asparagici.

Dr. chim. VALERIU ŞUNEL şi dr. chim. CONSTANTIN CIUGUREANU, Institutul Politehnic — Iaşi. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. chim. NICOLAE ANTOHE şi ing. MARIANA POPA, Centrul de Cercetări pentru Fibre Chimice — Săvineşti.

Partea experimentală

Acidul N-(p-nitrobenzoil)-L-asparagic (I)

A fost obţinut prin condensarea acidului *L*-asparagic cu clorura acidului *p*-nitrobenzoic în prezenţa unei soluţii de bicarbonat de sodiu [19].

Esterul β-[2-(dietilamino)etilic] al acidului N-(p-nitrobenzoil)-L-asparagic (II)

Într-un vas de reacţie prevăzut cu refrigerent de reflux, agitator mecanic, pîlnie de picurare şi un sistem de încălzire, se introduc 0,02 moli acid N-(*p*-nitrobenzoil)-*L*-asparagic, 40 ml acetonitril anhidru şi 0,02 moli N,N — dietilaminoetanol. După dizolvarea reactanţilor, sub agitare continuă şi la temperatură de 14—15°C se introduc, prin picurare, în timp de 20 min. 0,02 moli diciclohexilcarbodiimidă în 20 ml acetonitril anhidru. În tot timpul adăugării diciclohexilcarbodiimidei s-a urmărit ca temperatura de lucru să nu depăşească 15°C. După introducerea întregii cantităţi de diciclohexilcarbodiimidă, se mai continuă agitarea încă 60 min., sub refluxare. Se răceşte amestecul de reacţie la 8—10°C, se filtrează diciclohexilureea formată, iar excesul de acetonitril se îndepărtează prin distilare la presiune redusă. Produsul cristalin, brut, se dizolvă în apă

la fierbere, se decolorează cu cărbune și se filtrează la cald. Prin răcire, se separă cristale albe care, după filtrare și uscare, se topesc la 156—158°C. Randament: 62,4%.

*Esterul β-[2-(dietilamino)etilic] al acidului N-(p-aminobenzoil)-*L*-asparagic* (III)

Într-o autoclavă se introduc 0,02 moli compus (II), 250 ml alcool etilic absolut, 1,2 g Ni-Raney și cu barbotare continuă de hidrogen se încălzește timp de 70—80 min. la temperatura de 55—60°C. Se filtrează catalizatorul, iar alcoolul se distilă sub presiune redusă și la o temperatură de 40—45°C. Produsul brut se solvă la fierbere într-un amestec de alcool etilic — apă (1:5), se adaugă 1 g cărbune și se filtrează la cald. Prin răcire se separă cristali de culoare galben-deschis care, după filtrare și uscare, se topesc la 169—172°C. Randament: 81,5%.

Esterul β-[2-(dietilamino)etilic] al acidului N-[p-*(N'-formilamino)-benzoil*]-L-*asparagic* (IV)

Într-un balon cu refrigerent ascendent se introduc 0,30 moli compus (III), 30 ml acid formic 80% și se încălzește timp de 30—40 min., la o temperatură de 60—65°C. Conținutul balonului încă fierbinte se transvazează într-un cristalizator și se lasă timp de 10 ore la temperatura camerei, cînd separă o masă vîscoasă, peste care se adaugă 50 ml apă distilată sub agitare energică. Se mai lasă în repaus încă 5 ore, în care timp se separă un produs cristalin incolor. Se filtrează și se spală pe filtru cu 200 ml apă distilată. După uscare și recristalizare din alcool metilic, produsul se topește la 156—158°C. Randament: 65,2%.

Esterul β-[2-(dietilamino)etilic] al acidului N-[p-*(N'-acetilamino)-benzoil*]-L-*asparagic* (V)

Într-un balon prevăzut cu refrigerent ascendent de apă se refluxează timp de 4 ore un amestec format din 0,02 moli ester (III), 15 ml acid acetic 96% și 7 ml anhidridă acetică. Amestecul de reacție se transvazează într-un cristalizator și se lasă la temperatura camerei timp de 24 ore, cînd se separă un produs cristalin incolor. După recristalizare din apă, produsul se topește la 178—180°C. Randament: 60,6%.

*2-(*p*-nitrofenil)-4-[2'-(dietilamino)etil-carboximetil]-*Δ^2*-oxazolinona-5* (VI)

Se tratează 0,02 moli compus (II) cu 25 ml anhidridă acetică și apoi se refluxează pe baie de glicerină timp de 2 ore într-un balon prevăzut cu refrigerent ascendent de apă. După răcire, soluția din balon se adaugă în șuviță subțire, sub agitare energică, într-un amestec format din 50 ml eter etilic anhidru și 80 ml eter de petrol anhidru. Se continuă agitarea pînă cînd produsul cu aspect de ulei se solidifică și se dispersează, sub formă de precipitat, în masa soluției eterice. Se filtrează la vid, se spală pe filtru cu același amestec de solvenți și se usucă în etuvă la presiune scăzută, timp de 6 ore, la temperatura de 40—45°C. Se obține un produs de culoare galben-deschis, care se topește la 157—159°C. Randament: 66,7%.

*2-[*p*-(N-formilamino)-fenil]-4-[2'-(dietilamino)etil-carboximetil]-*Δ^2*-oxazolinona-5* (VII)

Într-un balon prevăzut cu refrigerent de reflux se introduc 0,02 moli ester (IV) și 19 ml anhidridă acetică. Totul se încălzește pe baie de apă timp de 45 min. După răcire, amestecul de reacție se toarnă în fir subțire sub agitare într-un amestec format din 40 ml eter etilic anhidru și 50 ml eter de petrol anihidru. După decantarea amestecului de solvenți, rămîne o masă vîscoasă care, prin spălări repetate cu eter etilic anhidru, se solidifică, transformîndu-se într-o pulbere fină. Se filtrează la vid, se spală de cîteva ori cu eter etilic anhidru și apoi se menține timp de 8 ore la temperatura de 45°C într-o etuvă cu vid. Produsul obținut este incolor și se topește la 162—163°C. Randament: 52,6%.

*2-[-*p*(N-acetilamino)-fenil]-4-[2'-(dietilamino) etil-carboximetil]-*Δ^2*-oxazolinona-5* (VIII)

S-a preparat în mod analog cu compusul (VII) din 0,02 moli de ester (V) și 20 ml anhidridă acetică. Produsul este de culoare galben-deschis și se topește la 146—147°C. Randament: 54,9%.

*α-[2-(Dicloretil) amido]-esterul β-[2-(dietilamino) etilic] al acidului N-(*p*-nitrobenzoil)-*D,L*-asparagic* (IX)

Într-un balon prevăzut cu refrigerent ascendent de apă se introduc 0,01 moli compus (VI), 40 ml dioxan anhidru și 0,02 moli di-(β-cloretil)-amină. Amestecul de reacție se încălzește la tempratura de 50—60°C, timp de 90 min., cînd se constată formarea unei soluții omogene. Se distilă dioxanul la presiune redusă și la o temperatură de 40—45°C, iar produsul cu aspect vîscos, care rămîne în balon, se dizolvă în 50 ml alcool etilic absolut. După distilarea alcoolului etilic la presiune scăzută se obține un produs cu aspect de clei care, prin spălări repetate cu eter etilic anhidru, se transformă într-un produs solid. Se usucă la etuvă, sub vid, la temperatura de 40°C, timp de 10 ore. Produsul este galben, se topește la 153°C și s-a obținut cu un randament de 50,4%.

α-[2-(Dicloretil)amido]-esterul β-[2'-(dietilamino) etilic] al acidului N-[p-*(N'-formilamino)-benzoil]-*D,L*-asparagic* (X)

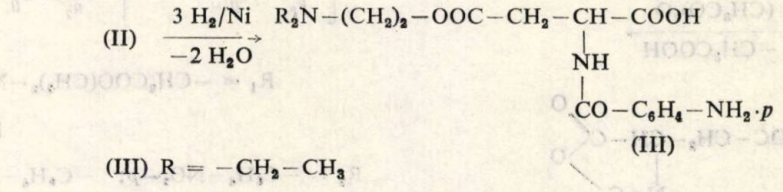
S-a obținut în mod analog cu compusul (IX), plecînd de la 0,01 moli produs (VII), 50 ml dioxan anhidru și 0,02 moli di(β-cloretil)-amină. Pentru purificare, se dizolvă produsul în 20 ml acetonă răcită la +8°C și se precipită cu 50 ml apă distilată. Produsul este solid, incolor și se topește la 129—130°C. Randament: 49,4%.

α-[2-(Dicloretil)amido]-esterul β-[2'-(dietilamino) etilic] al acidului N-[p-*(N'-acetilamino)-benzoil]-*D,L*-asparagic* (XI)

Într-un balon prevăzut cu refrigerent de apă se prepară o suspensie din 0,01 moli compus (VIII) în 50 ml dioxan anhidru, peste care se adaugă

0,02 moli di-(β-cloretil)-amină, şi apoi totul se încălzeşte timp de 90 min., la temperatura de 80°C. Se îndepărtează dioxanul, prin distilare la presiune scăzută şi la temperatura de 45—50°C. Reziduul, sub forma unei mase vîscoase, se spală de mai

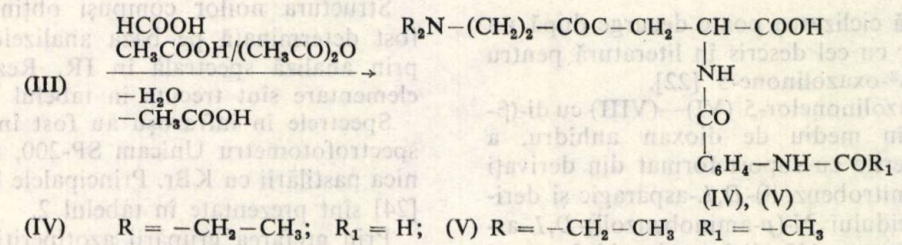
soluţie de alcool etilic a grupei nitro de la esterul (II) cu hidrogen gazos, în prezenţa nichelului drept catalizator, a fost obţinut esterul β-[2-(dietilamino) etilic] al acidului N-(*p*-aminobenzoil)-*L*-asparagic (III):



(III) R = $-CH_2-CH_3$

multe ori cu eter etilic anhidru şi apoi se dizolvă în 25 ml alcool etilic (răcit la +5°C), peste care se adaugă, sub agitare, eter etilic anhidru pînă la apariţia unei opalescenţe. După un repaus de 10 ore, se depun cristale de culoare gri, care se filtrează, se spală cu eter etilic anhidru şi se usucă la etuvă, cu vid, la temperatura de 40—45°C, timp de 6 ore. Produsul se obţine cu randament de 50,08% şi se topeşte la 193—194°C.

Prin grefarea anumitor substituenţi la gruparea aminică a compusului (III) s-a obţinut o serie de compuşi noi cu posibilă acţiune antitumorală, funcţionînd ca antimetaboliţi. Astfel, prin acilarea grupei aminice a esterului β-[2-(dietilamino)etilic] al acidului N-(*p*-aminobenzoil)-*L*-asparagic (III) cu acid formic şi anhidridă acetică în amestec cu acid acetic s-au obţinut esterii N-[*p*-(N′-acilamino)-benzoil]-*L*-asparagici (IV) şi (V):



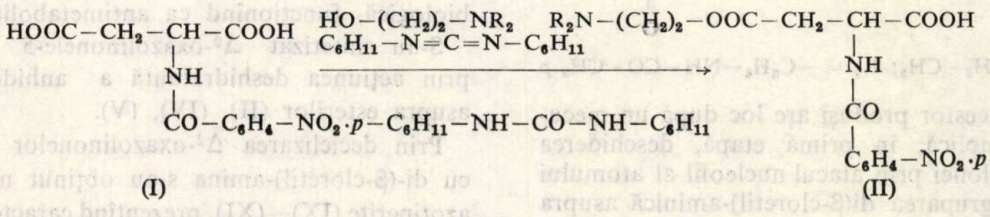
(IV) R = $-CH_2-CH_3$; R_1 = H; (V) R = $-CH_2-CH_3$ R_1 = $-CH_3$

Rezultate şi discuţii

În această lucrare se prezintă sinteza unor di(β-cloretil)-amide noi a căror grupare activă are ca suport restul din esterul β-[2-(dietilamino)-etilic] al acidului N-(*p*-aminobenzoil)- *D,L*-asparagic.

Pentru obţinerea combinaţiilor de acest tip sînt necesari o serie de intermediari, cum ar fi acidul N-(*p*-nitrobenzoil)-*L*-asparagic (I) care a fost obţinut prin condensarea clorurii acidului *p*-nitrobenzoic cu acidul *L*-asparagic în prezenţa unei soluţii de bicarbonat de sodiu [19].

Prin tratarea acidului N-(*p*-nitrobenzoil)-*L*-asparagic (I) cu un mol N,N-dietilaminoetanol în mediu de acetonitril şi în prezenţa N,N′-diciclohexilcarbodiimidei, la temperatura de 18—20°C, s-a obţinut esterul β-[2-(dietilamino)-etilic] al acidului N-(*p*-nitrobenzoil)-*L*-asparagic (II):



(I)

(II) R = $-CH_2-CH_3$

Reacţia de esterificare a fost realizată în condiţii blînde, ca urmare a acţiunii favorabile a N,N′-diciclohexilcarbodiimidei [20]. Prin reducerea în

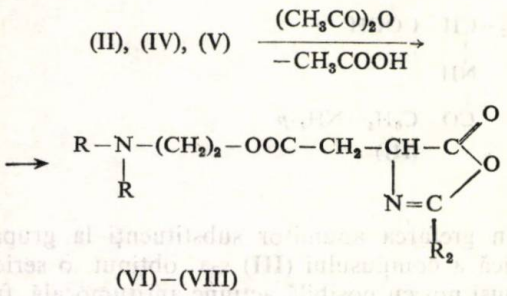
Reacţia de formilare a esterului (III) şi obţinerea esterului β-[2-(dietilamino) etilic] al acidului N-[*p*-formilamino)-benzoil]-*L*-asparagic (IV) decurge aproape cantitativ dacă se efectuează cu un exces de acid formic de 80% (raport molar 3:1) la temperatura de 85°C.

În cazul utilizării acidului formic 98%, produsul de reacţie rezultat a avut punctul de topire şi rezultatul analizei elementare identice cu cele menţionate de Zehra [21] pentru acidul *p*-(formilamino)-benzoic. Deci, în acest caz, are loc reacţia de hidroliză a legăturii peptidice dintre cei doi aminoacizi.

În urma reacţiei esterului (III) cu anhidrida acetică, în amestec cu acid acetic la refluxare, s-a obţinut esterul β-[2-(dietilamino)etilic] al acidului N-[*p*-(N′-acetilamino)-benzoil]-*L*-asparagic (V), cu randament de 60,6%.

Prin tratare la încălzire a esterilor (II), (IV) şi (V) cu anhidridă acetică, are loc închiderea de ciclu la grupa α-carboxilică cu formarea de Δ^2-oxa-

zolinone-5, ca urmare a eliminării unei molecule de apă: 2-(*p*-nitrofenil)-4-[2′-(dietilamino)etilcarboximetil]-Δ^2-oxazolinona-5 (VI), 2-[*p*-(N-formilamino--fenil]-4-[2′- dietilamino)etilcarboximetil] - Δ^2-oxazolinona-5 (VII), 2-[*p*-(N-acetilamino)-fenil]-4-[2′-(dietilamino)etilcarboximetil]-Δ^2-oxazolinona-5 (VIII):



(VI)–(VIII)

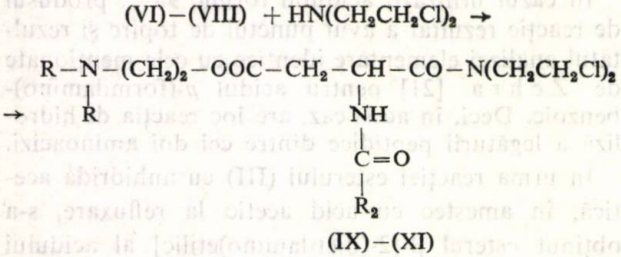
(VI) $R = -CH_2-CH_3$; $R_2 = -C_6H_4-NO_2 \cdot p$

(VII) $R = -CH_2-CH_3$; $R_2 = -C_6H_4-NH-C(=O)-H \cdot p$

(VIII) $R = -CH_2-CH_3$; $R_2 = -C_6H_4-NH-CO-CH_3 \cdot p$

Se consideră că ciclizarea poate decurge după un mecanism similar cu cel descris în literatură pentru alte tipuri de Δ^2-oxazolinone-5 [22].

Reacţia Δ^2-oxazolinonelor-5 (VI)—(VIII) cu di-(β-cloretil)-amină, în mediu de dioxan anhidru, a condus la azotiperite cu suport format din derivaţi ai acidului N-(*p*-nitrobenzoil)-*D,L*-asparagic şi derivaţi acilaţi ai acidului N-(*p*-aminobenzoil)-*D,L*-asparagic, şi anume: α-[2-(dicloretil)amido]-esterul β-[2-(dietilamino)etilic] al acidului N-(*p*-nitrobenzoil) -*D,L*-asparagic (IX), α-[2-(dicloretil)amido]-esterul β-[2′-(dietilamino)etilic] al acidului N-[*p*-(N′-formilamino)-benzoil]-*D,L*-asparagic (X), α-[2-(dicloretil) amido]-esterul β-[2′-(dietilamino)etilic] al acidului N-[*p*-(N′-acetilamino)-benzoil)-*D,L*-asparagic (XI):



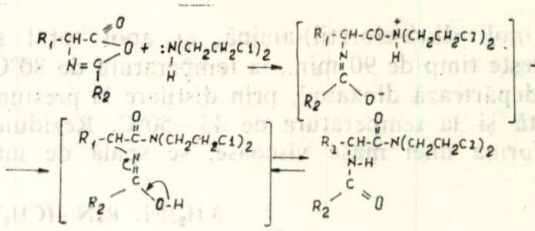
(IX)–(XI)

(IX) $R = -CH_2-CH_3$; $R_2 = -C_6H_4-NO_2 \cdot p$

(X) $R = -CH_2-CH_3$; $R_2 = -C_6H_4-NH-C(=O)-H \cdot p$

(XI) $R = -CH_2-CH_3$; $R_2 = -C_6H_4-NH-CO-CH_3 \cdot p$

Formarea acestor produşi are loc după un mecanism care implică, în primă etapă, deschiderea ciclului oxazolonei prin atacul nucleofil al atomului de azot din gruparea di(β-cloretil)-aminică asupra carbonilului din poziţia 5, cînd se obţine un intermediar aciclic cu caracter amfionic. În continuare, intermediarul aciclic se stabilizează prin migrarea de hidrogen, trecînd în izoamidă, care se tautomerizează în amidă stabilă:



$R_1 = -CH_2COO(CH_2)_2-N(R)-R$;

$R_2 = -C_6H_4-NO_2-p$; $-C_6H_4-NH-C(=O)-H \cdot p$

$-C_6H_4-NH-CO-CH_3 \cdot p$

Se ştie că toxicitatea azotiperitelor creşte pe măsură ce electronii neparticipanţi ai azotului sînt mai disponibili. În cazul de faţă, blocarea electronilor neparticipanţi ai azotului a fost realizată prin implicarea lor într-un sistem de conjugare amidic [6, 8—10, 22, 23].

Structura noilor compuşi obţinuţi (II)—(XI) a fost determinată pe baza analizelor elementare şi prin analiză spectrală în IR. Rezultatele analizei elementare sînt trecute în tabelul 1.

Spectrele în infraroşu au fost înregistrate cu un spectrofotometru Unicam SP-200, folosindu-se tehnica pastilării cu KBr. Principalele benzi identificate [24] sînt prezentate în tabelul 2.

Prin grefarea grupării azotiperitice pe suport de esteri ai N-[*p*-(N′-acilamino)-benzoil)-*D,L*-asparagici s-a urmărit îmbunătăţirea caracteristicilor biologice ale alchilanţilor sintetizaţi, concomitent cu scăderea toxicităţii hematopoetice.

Concluzii

Au fost sintetizaţi zece noi compuşi organici, prin transformarea atît a grupelor carboxilice, cît şi a grupării aminice din acidul N-(*p*-aminobenzoil)-*L*-asparagic.

În toţi compuşii sintetizaţi, una din grupele carboxilice din acidul N-(*p*-aminobenzoil)-*L*-asparagic a fost esterificată cu dietilaminoetanol în prezenţa N,N′-diciclohexilcarbodiimidei.

În unii esteri, grupa aminică a fost acilată cu acid formic şi anhidridă acetică în amestec cu acid acetic, obţinîndu-se N-acilderivaţi cu posibilă acţiune biologică, funcţionînd ca antimetaboliţi.

S-au sintetizat Δ^2-oxazolinonele-5 (VI)—(VIII) prin acţiunea deshidratantă a anhidridei acetice asupra esterilor (II), (IV), (V).

Prin deciclizarea Δ^2-oxazolinonelor (VI)—(VIII) cu di-(β-cloretil)-amina s-au obţinut noi tipuri de azotiperite (IX)—(XI), prezentînd caracteristici structurale de interes biologic.

Structura compuşilor sintetizaţi a fost confirmată prin determinări cantitative ale elementelor şi prin studiul spectrelor IR.

Tabelul 1

PRINCIPALELE CARACTERISTICI ALE COMPUŞILOR (II)—(XI)

Compus	Formulă moleculară	C, %		H, %		N, %		Cl, %		Temperatura de topire, °C
		calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit	
II	$C_{17}H_{23}N_3O_7$	53,54	53,75	6,03	6,37	11,02	11,20	—	—	156—158
III	$C_{17}H_{25}N_3O_5$	58,11	58,50	7,12	7,36	11,96	12,07	—	—	169—172
IV	$C_{18}H_{25}N_3O_6$	56,99	57,17	6,59	6,69	11,08	11,46	—	—	156—158
V	$C_{19}H_{27}N_3O_6$	58,01	58,25	6,87	7,15	10,68	11,10	—	—	178—180
VI	$C_{17}H_{21}N_3O_5$	56,19	56,37	5,78	6,20	11,57	12,03	—	—	157—159
VII	$C_{18}H_{23}N_3O_5$	59,83	60,29	6,37	6,61	11,63	12,08	—	—	162—163
VIII	$C_{19}H_{25}N_3O_5$	60,80	61,19	6,66	6,83	11,20	11,63	—	—	146—147
IX	$C_{21}H_{30}Cl_2N_4O_6$	49,90	50,04	5,94	6,38	11,08	11,43	14,05	14,48	153
X	$C_{22}H_{32}Cl_2N_4O_5$	52,48	52,84	6,36	6,55	11,13	11,38	14,11	14,54	129—130
XI	$C_{23}H_{34}Cl_2N_4O_5$	53,38	53,82	6,57	6,78	10,83	11,21	13,73	14,18	193—194

Tabelul 2

VIBRAŢII CARACTERISTICE ÎN I R (cm^{-1}) ALE COMPUŞILOR (II)—(XI)

Compus	ν_{N-H}	$\nu_{C=O}$ amidic	$\nu_{C=O}$ ester	ν_{C-O-C}	ν_{C-N} terţ	ν_{NO_2}		$\nu_{C=N}$	ν_{COO^-}		ν_{C-H} aromatic	ν_{C-Cl}	ν_{NH_2}
						sim.	asim.		sim.	asim.			
II	3 245 3 390	1647	1734	1 154 1 192	1 300	1 354	1 528	—	1 412	1 582	840	—	—
III	3 225 3 420	1645	1732	1 150 1 173	1 320	—	—	—	1 410	1 584	820	—	1 606
IV	2 630 3 084	1628	1738	1 152 1 190	1 285	—	—	—	1 408	1 582	860	—	—
V	3 350 3 400	1680	1750	1 154 1 174	1 278	—	—	—	1 406	1 580	860	—	—
VI	3 285 3 360	—	1748	1 180 1 156	1 280	1 360	1 540	1 620	—	—	880	—	—
VII	3 320 3 520	1650	1760	1 080 1 170	1 300	—	—	1 620	—	—	810	—	—
VIII	3 084 3 210	1645	1770	1 084 1 118	1 306	—	—	1 620	—	—	828	—	—
IX	3 200 3 290	1640	1730	1 170 1 190	1 320	1 340	1 580	—	—	—	845	720	720
X	3 306 3 350	1680	1740	1 190 1 205	1 289	—	—	—	—	—	855	770	—
XI	3 200 3 340	1660	1740	1 154 1 200	1 320	—	—	—	—	—	860	738	—

Bibliografie

1. PUŞKAREVA, V. Z., LARIONOV, F. L., ALFEEVA, V. E. şi KRUPENOVA, V. I., Zhur, Obshchei Chim., **33**, 1963, p. 3 379.
2. RODINA, B. L., UVAROVA, M. şi PUŞKAREVA, V. Z., Zhur. Obshchei Kim., **34**, 1964, p. 2 140.
3. PAULIUKONIS, A., KARPAVICIUS, J., KILDIŞEVA, V. şi KNUNIANŢ, I., Izvest. Akad. Nauk. S.S.R., Otdel. Khim. Nauk, 1969, p. 133.
4. BERGEL, P. şi STOCK, A. J., J. Chem. Soc., 1957, p. 4 563.
5. KNUNIANŢ, I., GOLUBEVA, N. E. şi KILDIŞEVA, V., Doklady Akad. Nauk S.S.S.R., **132**, 1960, p. 836.
6. BUDEANU, C. H. şi ŞUNEL, V., An. St. Univ. ,,Al. I. Cuza'', Iaşi, S.I.c, **17**, 1971, p. 207.
7. BUDEANU, C. H. şi ŞUNEL, V., An. St. Univ. ,,Al. I. Cuza'' Iaşi, S.I.c. **18**, 1972, p. 169
8. BUDEANU, C. H. şi ŞUNEL, V., An. St. Univ. ,,Al. I. Cuza'', Iaşi, S.I.c. **20**, 1974, p. 59.
9. BUDEANU, C. H., ŞUNEL, V., IANCU, I., DĂNEŢ, D. şi DĂNEŢ, R., Rev. Medico-Chirurgicală, Iaşi, 1973, p. 817.
10. BUDEANU, C. H. şi ŞUNEL, V., Bul. Inst. Polit. Iaşi, S.II.c, **24**, 1978, p. 95.
11. ŞUNEL, V., BUDEANU, C. H., MAZILU, I. şi APOSTOLESCU, M., Bul. Inst. Polit. Iaşi, S.II.c, **15**, 1979, p. 85.
12. BUDEANU, C. H., ŞUNEL, V., IORGA, T. şi CECAL, A., Rev. Farmacia, Bucureşti, **28**, 1980, p. 1.
13. BUDEANU, C. H., ŞUNEL, V. şi CIUGUREANU, C., Rev. Chim. (Bucureşti), **33**, 1982, p. 325.
14. ŞUNEL, V., APOSTOLESCU, M., BUDEANU, C. H. şi DĂNEŢ, R., Rev. Chim. (Bucureşti), **33**, 1982, p. 1 099.
15. NĂSTASĂ, V., ŞUNEL, V. şi DĂNEŢ, R., Rev. Medico-Chirurgicală, Iaşi, **87**, 1983, p. 619.
16. ŞUNEL, V. şi CECAL, A., Rev. Chim. (Bucureşti), **34**, 1984, p. 394.
17. ŞUNEL, V., CIUGUREANU, C., BUDEANU, C. H. şi ANTOHE, N., Rev. Chim. (Bucureşti), **36**, 1985, p. 397.
18. ŞUNEL, V., IVAS, E. şi BUDEANU, C. H., Bul. Inst. Pol. Iaşi, S.II.c, **32**, 1986, p. 67.
19. BUDEANU, C. H. şi ŞUNEL, V., An. St. Univ. Iaşi, S.I.c. **15**, 1969, p. 67.
20. MARHIAS, L. J., Synthesis, 1979, p. 561.
21. ZEHRA, A., Ber. dtsch. Chem. Ges., **23**, 1890, p. 3 633.
22. BUDEANU, C. H. şi ŞUNEL, V., An. St. Univ. ,,Al. I. Cuza'', Iaşi, S.I.c., **20**, 1974, p. 199.
23. ARNOLD, H. şi BOURCEAUX, F., Angew. Chem., **70**, 1958, p. 539.
24. AVRAM, M. şi MATEESCU, D., ,,Spectroscopia în infraroşu. Aplicaţii în chimia organică'', Ed. Tehnică, Bucureşti, 1966.

Intrat în redacţie: 23.VI.1986

THEODOR DELEANU

Mărirea preciziei estimărilor statistice

C.Z.: 519.283

Se examinează rolul verosimilității în interpretarea statistică a estimărilor dintr-o bază de date. Se descriu fenomenele corelate în elaborarea noțiunii de colectivitate statistică folosită pentru estimarea cantitativă. Metoda de calcul propusă în această lucrare este aplicabilă numai atunci cînd repartiția valorilor folosite ca bază de date se abate apreciabil de la distribuția gaussiană.

The role of the verisimilitude in the statistical interpretation of estimations in a date base is studied. The phenomena correlated to the notion of statistical collectivity applied to quantitation are described. The calculation method presented in this paper may be applied only when the distribution of values used as data base diverts sensibly from the gaussian distribution.

Экзаминируется роль правдоподобия при статистической интерпретации оценок из базы данных. Описываются взаимосвязанные явления при разработке понятия статистического множества, применяемого при количественной оценке. Предлагаемый в данной работе метод расчета применим только когда распределение используемых в качестве базы данных величин существенно отклоняется от гауссового распределения.

Extinderea utilizării calculatorului în ramurile cele mai diverse permite aplicarea metodelor matematice în toate domeniile cu care se confruntă în prezent societatea noastră. Studiile asupra sortării și clasării, în general, dezvoltate în tratatul lui K n u t h [1], oferă o imagine asupra posibilităților de realizare a problemelor curente.

Într-o lucrare anterioară [2] au fost analizate mediile adecvate calculului elaborat pentru caracterizarea unei colectivități statistice. Trebuie menționat că în cazul evaluării regresiilor nu apare în mod explicit conceptul de probabilitate, din cauza imposibilității de a diferenția cazurile favorabile de cele posibile. Pentru ca aceste noțiuni să fie aplicabile, este necesar să se definească situații în care pot să apară cît mai multe determinări din categoria cazurilor favorabile. Dar o asemenea procedură reprezintă o metodă artificială, mai ales în cazul statisticii cu volum mic de date. De aceea s-a dovedit necesar să se caracterizeze complexitatea abaterilor față de o legitate presupusă dată *ab initio*. Elementul care poate caracteriza o complexitate este în mod exclusiv entropia. Dar, fiind vorba de abateri, trebuie definită o probabilitate a discordanței. Spre deosebire de probabilitatea obișnuită, care a fost denumită a concordanței [2], probabilitatea discordanței are o formulare curent folosită, deși cu un sens indirect în cadrul conceptului de entropie. Entropia în acest caz este înrudită cu un anumit tip de derivată. În acest fel, prin generalizare, derivatelor succesive li se pot asocia expresii înrudite cu entropia. Dar pentru caracterizarea mediilor statistice sînt necesare unele corecții adecvate. Astfel de corecții au fost sugerate doar pentru un număr de determinări n relativ mare. În cazul regresiei liniare, corecția se poate considera acceptabilă, deși se constată existența unor abateri sistematice pentru un număr de date n suficient de mic, de exemplu $n = 5$. Se evidențiază astfel importanța unei clase de funcțiuni din care face parte atît entropia, cît și energia informațională introdusă de O n i c e s c u [3]; în acest caz este vorba, însă, de proprietăți funcționale diferite.

Efectuarea unei estimări verosimile revine la definirea unei funcții $L(y)$ astfel încît media mai exactă $\bar{y}$ să fie dată de relația:

$$\alpha = L(\bar{y}) = [L(y_1) + L(y_2) + \ldots L(y_n)]/n \qquad (1)$$

Pentru aflarea funcției $L(y)$, se presupune cunoscută densitatea de probabilitate $P(y, a_1, a_2 \ldots a_s)$, care, în mod evident, satisface relația de normare:

$$\int P\,dy = 1 \qquad (2)$$

Mai departe se caută o funcțiune potrivită $\bar{\bar{\alpha}}(a_1, a_2 \ldots a_s)$, astfel încît să se obțină minimul expresiei:

$$D^2 = \int (\alpha - \bar{\bar{\alpha}})^2 \prod_i P(y_i, a_1, a_2, \ldots a_s)\,dy_i \qquad (3)$$

Există situații în care găsirea funcției $L(y)$ este relativ simplă [3]. Se arată astfel că în cazul distri-

Fiz. THEODOR DELEANU, ICECHIM — București.

buției gaussiene este cel mai indicat să se folosească medierea pătratelor diferențelor:

$$\sigma^2 = \Sigma (y_i - \bar{y})^2/n \quad (4)$$

unde $\bar{y}$ reprezintă media aritmetică a valorilor studiate:

$$\bar{y} = (y_1 + y_2 + \ldots y_n)/n \quad (5)$$

În general, găsirea funcției $P(y)$ nu reprezintă o operație banală. Această funcție se presupune dată, înainte de evaluarea estimării verosimilității. Un exemplu de felul cum pot fi aleși parametrii a_1, $a_2 \ldots a_s$ este dat în [4].

Chiar dacă s-ar cunoaște funcția $P(y)$, calculul funcției $L(y)$ din (1) rămîne în general o problemă complexă, după cum rezultă din studiile lui Bhattacharya, menționate în [5]. Există o literatură extinsă asupra utilizării în chimie a concepției verosimilității [6].

Ipoteză definitorie statistică (IDS)

Verificarea ipotezelor statistice s-a extins considerabil [7]. În această lucrare se încearcă să se arate importanța folosirii conceptului de distribuție statistică, chiar în cazul unor abateri evidente mari față de experiment.

Nu se poate vorbi de frecvența unui tip de eveniment, deci de sensul obișnuit de probabilitate, fără să se adopte o anumită echivalență între cazurile posibile și cele favorabile. Această echivalență înseamnă că se adoptă o anumită IDS. De obicei, toate aceste evenimente sînt apreciate ca avînd aceeași probabilitate într-un anumit sens prin însăși ipoteza care stă la baza definiției adoptate, adică IDS. Acest sens primar al echivalenței evenimentelor permite apoi adoptarea unei expresii a frecvenței evenimentelor constatate între anumite limite. În acest sens, se poate vorbi de frecvența sau probabilitatea ca un eveniment să existe între limitele menționate.

În această ordine de idei, se acceptă curent existența unor valori cu abateri mari de la valoarea medie. Prezența acestora se poate interpreta, însă, prin aceea că este posibil să apară și evenimente care au probabilități foarte mici, dar diferite de zero. Există în consecință posibilitatea eliminării acestora. Dacă, însă, se evaluează probabilitatea cu care aceste valori aberente pot să apară, se constată că este mai simplu de eliminat întreaga colectivitate statistică de măsurători experimentale. Refacerea determinărilor ar reprezenta în aparență un efort relativ puțin semnificativ.

În realitate, lucrurile nu stau așa. Nu este vorba de valori aberante sau de evenimente aberante, ci însăși funcția de repartiție este „aberantă", sau, mai bine zis, este departe de felul cum ar trebui să rezulte din însăși concepția întregului experiment. Deci, îndepărtarea așa-numitelor valori aberante înseamnă tacit, de cele mai multe ori, adoptarea unei ipoteze definitorii statistice (IDS), adică de data aceasta a unei funcții de repartiție diferită de aceea aparent constatată experimental.

Originea acestui fenomen este ușor de înțeles. Este posibil ca experimentatorul să fi notat greșit unele valori citite, aparatul să fi avut o funcționare tranzitorie anormală sau să fi apărut un alt fenomen colateral neprevăzut. Important este ca studiul să caracterizeze nu atît întregul complex particular, ci fenomenul dominant sau cel puțin să poată fi definit cu certitudine. Devine astfel firesc ca la început să se elimine ceea ce se consideră că nu este legat de însuși fenomenul studiat.

Chiar dacă s-ar reface la nesfîrșit întregul ansamblu de determinări experimentale și s-ar calcula mediile după relația (5), din ce în ce mai exact, acestea nu vor reprezenta adevăratele valori care sînt căutate. Se știe, totuși, că mediile (5) urmează o distribuție apropiată de cea gaussiană, oricare ar fi funcția P care caracterizează repartiția reală. Totul este ca valoarea n să fie suficient de mare, ceea ce practic, evident, nu este posibil decît pînă la o anumită limită. Aceasta este cunoscuta teoremă a lui Lindeberg [3] care asigură stabilitatea de evaluare statistică. Această stabilitate statistică este chiar mai importantă și cu o semnificație mai generală decît înseși mediile (5), la care se referă în mod explicit.

Deci, chiar dacă se urmărește un fenomen particular, cum este o determinare individuală, nu este exclus ca aceasta să fie compusă din alte procese și mai elementare, cu o pondere aproximativ egală, așa încît fenomenul global observat să urmeze o distribuție gaussiană. Acesta poate reprezenta un punct de plecare, în sensul că poate defini individualitatea unor fenomene a căror compoziție nu se mai poate considera discernabilă. Este calea cea mai directă pentru adoptarea acestei ipoteze drept IDS, oferind o metodă practică care poate să fie confirmată de rezultatele efective. În această ordine de idei, distribuția gaussiană joacă un rol dominant. Se cunosc, de fapt, mai multe distribuții diferite de aceea gaussiană și există puncte de vedere ca acestea să fie adoptate în situații în care se consideră că este mai justificat să se procedeze în acest fel. Important este să se adopte o ipoteză de lucru plauzibilă. Dar, tocmai acest punct de vedere nu apare evident în cazul studiilor de verosimilitate, în care este suficientă discutarea funcției de distribuție P doar după ce a fost adoptată.

Verosimilitatea

Se preferă utilizarea funcției-obiect:

$$D^2 = \int (y - \bar{\bar{y}})^2 P\, dy;\ \bar{\bar{y}} = \bar{\bar{y}}(a_1, a_2, \ldots a_s) \quad (6)$$

în locul relației (3). Asemănarea mare între cele două funcții-obiect face să se presupună că, în general, rezultatele finale sînt apropiate. Ambele expresii rămîn, însă, tot atît de puțin utilizabile. Importanța expresiei (6) este legată de ușurința cu care aceasta poate fi înțeleasă.

Expresiei (6) i se poate asocia o distribuție gaussiană a mărimilor y_i, fiecare fiind considerată nu cu ponderea egală cu unitatea, cum s-a folosit în

cazul ecuației (4), ci cu o pondere convenabil aleasă $\{p_i\}$, fiind îndeplinită doar condiția de normare:

$$\sum_{i=1}^{n} p_i = n \tag{7}$$

Atunci expresia (4) devine:

$$\sigma^2 = \Sigma_i p_i (y_i - \bar{y})^2/n \tag{8}$$

iar echivalentul relației (1) are forma:

$$\bar{y} = \Sigma_i p_i y_i/n \tag{9}$$

De fapt, s-a substituit alegerea funcției $P(y)$ cu alegerea ponderilor $\{p_i\}$.

Estimarea ponderilor p_i

Inițial se presupune că $p_i = 1$. Aceasta reprezintă IDS obișnuit adoptată. Cercetarea unui fenomen sau a unui aspect separat se reduce la considerarea unei variații $d'p_i$ definită de expresia:

$$d'p_i = -\varphi_i d\theta \tag{10}$$

unde $d\theta$ ar fi echivalentul variației globale a ponderării care acționează diferențiat prin intermediul expresiilor φ_i, în acord cu ipoteza de lucru IDS pentru care s-a optat. Dacă se utilizează o distribuție gaussiană drept IDS, atunci se poate scrie relația următoare:

$$\varphi_i = (y_i - \bar{y})^2/\sigma^2 \tag{11}$$

unde σ^2 este dat de (4). Dar la $d'p_i$ va mai trebui adăugat $d''p_i$, independent de i, astfel încît:

$$dp_i = d'p_i + d''p_i \tag{12}$$

$$\Sigma_i dp_i = 0 \tag{13}$$

Aceasta înseamnă că se conservă relația (7). În aceste condiții, φ_i reprezintă o altă definire a probabilității discordanței, deosebită de cea folosită în [2]. Unitatea cu care se numără evenimentele este aici corectată, iar în locul (11) se folosește relația (8); mai departe, în locul relației (10), se introduce expresia:

$$dp_i/d\theta = (1 - \varphi_i) p_i \tag{14}$$

Acest sistem de ecuație arată legătura intimă între probabilitățile concordanței corectate p_i/n și probabilitățile discordanței φ_i de la relațiile (11), (8). Se observă că relația (14) îndeplinește și condiția (13).

Dacă se folosește ipoteza de definiție inițială pentru o valoare a lui θ și, eventual, se utilizează doar unele valori ale lui i, atunci această proprietate se conservă pentru orice θ la aceleași valori i menționate, drept IDS. Asemănător, dacă se consideră că $p_i = \theta$ pentru unele valori ale lui i și pentru o valoare a lui θ, drept IDS, atunci și această proprietate se conservă pentru orice θ. În această lucrare se consideră numai probabilități p_i/n pozitive sau nule.

Se înțelege că și $\bar{y}$ se modifică cu p_i după relația (9). Aceste considerații se extind ușor și la regresiile liniare sau de orice fel.

Concluzii

Însuși numele de prelucrare a rezultatelor experimentale arată că este vorba de o activitate colaterală destinată, în general, unor operații cu un rol derivat din activitatea principală. Conform cu recomandările necesare în acest sens, urmează să se folosească rezultatele selectate, care să permită efectuarea prelucrării finale. În această lucrare se arată că alegerea modului de așa-zisă prelucrare a datelor experimentale se poate face pe căi diverse și, în aceste condiții, acest termen devine impropriu. Ar fi mai potrivit să se spună evaluarea rezultatelor finale. Termenul depinde de nivelul la care se utilizează procesul de evaluare. Termenul de prelucrare a datelor are în vedere, pe de o parte, o procedură elementară tipizată, iar pe de alta, operații statistice, eventual foarte avansate, aplicate acestui mod de lucru.

Lucrarea se limitează la explicarea, generalizarea și, mai ales, conturarea noțiunii de IDS. Se poate folosi un program de calcul care permite o analiză curentă mai detaliată a estimării statistice, de exemplu în vederea unui calcul de regresie liniară. Procedeul se poate extinde la orice estimare statistică.

Ideea centrală care a stat la baza acestui studiu este bazată pe preocupările legate de stadiul inteligenței artificiale. Ipoteza adoptată în definiția pe baze statistice are înțelesul de obiectiv de comandă diferențiată pentru alegerea ponderată a valorilor reale. Expunerea a fost adaptată unui obiectiv unic sau *cvasi*-unic.

Problemele stabilității procesului de estimare și ale testării au o importanță care justifică o tratare separată. Acest punct de vedere s-a bazat pe o funcție $f(x)$ cît mai simplă, și anume $f(x) = x$; s-au generat pe calculator valori care să se abată aleator față de legitatea inițial adoptată $y = f(x)$ după o funcție de distribuție mult diferită de o distribuție gaussiană. S-a aplicat apoi procedeul descris în această lucrare perechilor (x_i, y_i), găsindu-se o estimare mai exactă decît în cazul regresiei liniare obișnuite [7]. În exemplul astfel construit, s-a constatat că procedeul este aplicabil cu succes chiar dacă coeficientul de corelație a fost foarte prost: $r = 0{,}5$. În forma ei inițială, ideea a fost să se considere cazul în care abaterile au o pondere gaussiană, chiar dacă este vorba de ansambluri discrete finite, după care se aplică în mod repetat regresia liniară pentru cazul evenimentelor ponderate prin metoda descrisă. La limită, acest procedeu revine la considerarea sistemului de ecuații (14). Este necesar să se găsească un criteriu suplimentar prin care să se poată opri continuarea acestui proces iterativ, echivalent cu creșterea parametrului θ (14). S-a ales situația în care să fie îndeplinită condiția din [2] privind raportul mediei pătratice și mediei aritmetice a abaterilor în valoare absolută față de legitatea aleasă = 1,253. În realitate, problema este mai complexă, dar este necesară o limitare rezonabilă a volumului de calcul. S-au avut în vedere și alte criterii de alegere a parametrului θ

la care se opreşte calculul. Unul dintre aceste criterii, deşi este foarte intuitiv, nu a ajuns încă într-o fază finală de finisare. În general se înlocuieşte $d\theta$ cu $d\sigma$ şi se caută o inflexiune a variaţiei entropiei, care ar reprezenta o valoare maximă de diferenţiere (echivalentul noţiunii de contrast).

Studiile statistice privind îndepărtarea valorilor aberante nu sînt susceptibile să aibă o bază riguroasă. Generalizarea acestor consideraţii, care reprezintă însuşi obiectul acestei lucrări, deschide calea în vederea unei astfel de elaborări.

NOTAŢII

$a_1, a_2, \ldots a_s$ — parametrii care caracterizează densitatea funcţiei de probabilitate (2)

$\alpha = \alpha(y_1, y_2, \ldots y_n)$ — medie aritmetică (1).

$\bar{\bar{\alpha}} = \bar{\bar{\alpha}}(a_1, a_2, \ldots a_s)$ — valoarea lui α calculată prin mediere. În (3) se exprimă împrăştierea valorilor α în jurul lui $\bar{\bar{\alpha}}$.

D^2 — valoarea funcţiei obiect, fie din (3), fie din (6).

φ_i — probabilităţi introduse, prin care se apreciază diferenţierea ponderii determinărilor experimentale y_i (10), (11), (14).

n — numărul de experimente $i = 1, 2, \ldots n$

p_i — ponderile experimentelor (10), (14)

y_i — valorile găsite experimental

$f(x)$ — legea presupusă valabilă, similar cu ref. [2]

$\bar{y}$ — media valorilor y_i (mediere ponderată sau neponderată diferenţiat)

θ — parametru care asigură ponderarea (14)

σ^2 — varianţa ponderată sau neponderată (8), (4).

Bibliografie

1. KNUTH E. DONALD, „Tratat de programarea calculatoarelor, sortare şi căutare", II, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1976.
2. DELEANU, T., Rev. Chim. (Bucureşti), 39, nr. 4, 1988, p. 322.
3. ONICESCU, O., MIHOC, G. şi IONESCU-TULCEA, C. T., „Calculul probabilităţilor şi aplicaţii", Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1956.
4. WIENER, U., ISAC-MANIU, A. şi VODĂ, V., „Aplicaţii ale reţelelor probabiliste în tehnică", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1983, p. 147.
5. MIHOC, G. şi CRAIU, V., „Tratat de statistică matematică — Selecţie şi estimaţie", I, Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1976.
6. MARIA, G., Rev. Chim., (Bucureşti) 38, 1987, p. 705.
7. MIHOC, G. şi CRAIU, V., „Tratat de statistică matematică — Selecţie şi estimaţie", II, Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1977.
8. DELEANU, T., Comunicare mocrosimpozion ICECHIM, ian. 1987.

Intrat în redacţie: 25.I.1988

brevete

PROCEDEU DE OBŢINERE A ACIDULUI DI-2-ETILHEXILFOSFORIC

Brevet R.S.R. nr. 93005

Procedeul de obţinere a acidului di-2-etilhexilfosforic constă din esterificarea anhidridei fosforice cu alcool di-2-etilhexilic. Reacţia se efectuează în flux continuu, timp de 20—60 min, în mediu de toluen, la un raport molar anhidridă fosforică (toluen)alcool 2-etilhexilic de 1/1/3—4, în prezenţa unei cantităţi de 3,6% faţă de amestecul de reacţie HCl, şi 0,4% faţă de amestecul de reacţie H_2SO_4, la o temperatură de 115—145°C.

Invenţia prezintă avantajul obţinerii unui produs cu caracteristici constante şi productivitate mărită.

Dosar nr. 120571
Data înregistrării: 30.10.85
Data publicării: 30.12.87
Int. Cl.[4]: CO7F9/00
Titular: Centrul de Cercetare pentru Îngrăşăminte Chimice, Craiova.

PROCEDEU DE OBŢINERE A ACIDULUI 4-NITROBENZOIC

Brevet R.S.R. nr. 92957

Procedeul de obţinere a acidului 4-nitrobenzoic, conform invenţiei se desfăşoară prin oxidarea 4-nitrotoluenului cu o sare de crom în acid sulfuric. Oxidarea se realizează cu bicromat alcalin în mediu de acid sulfuric apos în prezenţa 0,1—2% sare de mangan aleasă dintre sulfat de mangan şi permanganat de potasiu sub formă de soluţie 50%.

Procedeul conform invenţiei prezintă următoarele avantaje:
— randament superior;
— consum redus de reactanţi;
— scurtarea duratei procesului de oxidare ce permite reducerea consumului specific de energie;
— reducerea poluării mediului ambiant.

Dosar nr. 121427
Data înregistrării: 27.12.85
Data publicării: 30.11.87
Int. Cl.[4]: CO7C79/46 CO7C63/06
Solicitant: Centrul de Chimie, Timişoara
Titular: Intreprinderea „Colorom", Codlea, judeţul Braşov.

MIHAI ZAMFIR
VIOREL GĂZDARU
LUIZA JECU
AMILIANA NIŢĂ
SILVIA MIHAILCIUC

Sistemele celulazice

1. Rolul sistemelor celulazice, producere şi biosinteză

C.Z.: 661. 728: 547. 458. 81

Este prezentată semnificaţia naturală a sistemelor celulazice în biosferă, insistîndu-se asupra aspectelor ecologice şi biochimice din punctul de vedere al teoriei organizării sistemice a naturii. Se prezintă repartizarea sistemelor celulazice pe nivelurile de organizare a biosistemelor cu sublinierea posibilităţilor biotehnologice. Din acest punct de vedere, sînt prezentate date preliminare de biosinteză a sistemelor celulazice de către Aspergillus niger *şi* Trichoderma viride.

The natural significance of the cellulasic systems in the biosphere is presented with special reference to the ecological and biochemical aspects from the viewpoint of the theory of the natural system-like organization. The distribution of the cellulase systems on the levels of the biosystems and the biotehcnological possibilities are presented. Preliminary data of the biosysnthesis of cellulasic systems by Aspergillus niger and Trichoderma viride are presented.

Представлена роль целлюлозных систем в биосфере, подчеркивая экологические и биохимические аспекты с точки зрения системновой организации природы. Приводится распределение целлюлозных систем по уровням организации биосистем, с выделением биотехнологических возможностей. С этой точки зрения приводятся предварительные данные о биосинтезе целлюлозных систем под действием Aspergillus niger и Trichoderma viride.

Existenţa sistemelor vii (biosistemele) atrage după sine existenţa unor componente foarte caracteristice. Aceste componente se caracterizează prin două trăsături: sînt sintetizate de către sistemele vii (biosintetizate) şi sînt elementele materiale caracteristice ale structurii sistemelor vii.

Datorită acestor trăsături aceste substanţe au un rol foarte important atît în edificarea, cît şi în funcţionarea biosistemelor. Cum, însă, funcţiunile biosistemelor pot fi şi ele mai mult sau mai puţin importante sau se pot manifesta mai rar sau mai des, tot astfel şi componentele materiei vii pot fi permanente sau pot să apară numai în anumite situaţii fiziologice sau numai în anumite biosisteme. Din acest motiv, componentele materiei vii sînt considerate în biochimie ca fiind de două tipuri: componente permanente sau esenţiale, care sînt obligatorii tuturor sau aproape tuturor sistemelor vii, şi componente neesenţiale care apar în biosferă cu o frecvenţă mult mai mică, adică numai în anumite biosisteme şi nu reprezintă o necesitate structurală absolută.

Situaţia de component esenţial traduce un rol fundamental în structura unui biosistem şi face de regulă obiectul unui proces evolutiv descris în cadrul biochimiei evolutive.

Biochim. MIHAI ZAMFIR, ing. VIOREL GĂZDARU, chim. LUIZA JECU, biol. AMILIANA NIŢĂ şi biol. SILVIA MIHAILCIUC, ICECHIM — Bucureşti, Institutul de Energetică Chimică şi Biochimică.

Este cunoscut faptul că unele categorii de substanţe organice datorită caracterului lor esenţial pentru structurile biosistemelor au primit numele de biomolecule. Din această categorie fac parte: aminoacizii, zaharurile, acizii graşi, bazele nucleice (sau azotate), unii acizi organici cu structuri mai particulare (citric, tartric, agaricic etc), ş.a.m.d.

Asemenea molecule, care în prezent se formează în organismele vii şi se regăsesc în compoziţia lor după moarte, sînt de regulă substanţe micromoleculare şi pot apare, de asemenea şi în condiţii abiotice, ele fiind cunoscute deci şi pentru formarea lor în condiţii prebiotice.

Complexitatea lor structurală le face apte pentru realizarea structurii sistemelor vii prin procese biochimice de sinteză orientată (dirijată) caracteristic. În acest fel apar substanţe cu o structură cu mult mai complicată, folosite la realizarea structurii biosistemelor.

Aceste substanţe sînt în multe situaţii macromolecule şi au o structură foarte caracteristică şi un rol, de obicei, foarte specializat. Astfel, acizii nucleici, macromolecule cu rol informaţional, au structuri care se caracterizează prin patru ordine structurale.

Proteinele, de asemenea, au structuri de patru tipuri. Multe dintre componentele de acest fel sînt încă insuficient caracterizate din punctul de vedere al relaţiei dintre structurile şi funcţiunile lor. Totuşi, în linii mari, rolul acestor compuşi este cunoscut.

În această situație se găsește și celuloza, polizaharidul structural vegetal care contribuie la realizarea structurii de rezistență a pereților celulari.

Existența sa în regnul vegetal este atît de amplă sub aspect calitativ și cantitativ, încît, ținînd seamă de considerații ecologice (i.e. de relațiile trofice) și de biosinteză la scara întregii biosfere, i se cuvine mai mult ca oricărui compus numele de component major al biosistemelor.

Predominanța sa cantitativă în componența biomasei (peste 80%), depășind cu mult componente de prim rang (proteine, acizi nucleici, lipide etc.), demonstrează pe deplin importanța sa planetară (pentru pămînt). Acest fapt este oglindit în existența a numeroase sisteme celulazice naturale [1] repartizate la diferite niveluri taxonomice [2].

Degradarea celulozei reprezintă una din cele mai complexe probleme de biochimie, microbiologie, biologie și biotehnologie.

Sistemele celulazice sînt sisteme polienzimatice, sisteme monoenzimatice cu activitate polienzimatică sau sisteme polienzimatice cu activități polienzimatice cu distribuție complementară.

Biodegradarea celulozei include în multe situații sisteme probiotice (simbioze). Sistemele enzimatice de tip celulazic sînt întîlnite la bacterii, fungi (mucegaiuri), ciuperci superioare, plante, insecte, moluște, gastropode.

Se găsesc, de asemenea, numeroase simbioze de acest tip: alge și ciuperci microscopice (licheni), bacterii și insecte, bacterii și păsări, bacterii și rumegătoare etc.

Elementul comun al tuturor acestor biosisteme care degradează celuloza îl constituie: a) obiectivul-scindarea finală a legăturii 1,4-β-glicozidice a celulozei cu eliberarea glucozei care este apoi utilizată în scopuri metabolice și b) dezagregarea secvențială a celulozei prin trei tipuri principale de activități enzimatice. Cele trei tipuri de activități se numesc activitate celulazică C_1, activitate celulazică C_x și activitate celobiazică și corespund, respectiv, dezagregării structurii supermoleculare a celulozei, scindării lanțului poliozic pînă la unități binare (celobioză) și transformării celobiozei în glucoză.

În natură, producția enzimelor celulazice (cu sisteme extracelulare, de exemplu) are loc în mod concertat cu transformarea metabolică a rezultatelor sale (biodegradarea glucozei). În prezent, literatura de specialitate nu conține lucrări referitoare la cinetica biosintezei sistemelor celulazice în condiții naturale.

Acest fapt este explicabil, de altfel, prin complexitatea foarte mare a fenomenului.

Biosinteza dirijată cunoaște, însă, numeroase încercări [3] unele ajungînd la aplicații industriale notabile [4, 5]. Rezultatele reprezintă de obicei selecții de date caracteristice și evidențiază anumite corelații dintre obținerea de activități celulazice și diferiți factori de compoziție a mediului, cultivare etc.

Materiale și metode

În lucrare a fost urmărită biosinteza sistemelor celulazice extracelulare ale fungilor *Aspergillus niger* și *Trichoderma viride* în raport cu nivelul zaharurilor reducătoare totale, apreciate prin substanțele reducătoare totale *(SRT)*.

Cum determinarea activităților celulazice s-a realizat prin metoda M i l l e r [6] a fost posibilă folosirea în ambele cazuri (determinarea *SRT* și a activității celulazice) a unuia și aceluiași reactiv (acidul 3,5-dinitrosalicilic). În figurile 1 și 2 se redau variațiile activității celulazice și *SRT* cu vîrsta culturilor de *A. niger* (fig. 1) și *T. viride* (fig. 2). Cele două microorganisme fac parte din colecția micologică a colectivului de hidroliză enzimatică

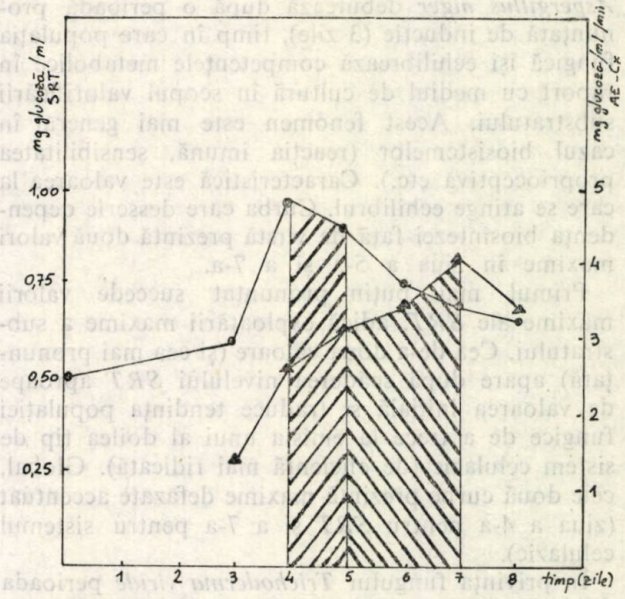


Fig. 1. Evoluția nivelului zaharurilor, evaluate ca *SRT* (—●—) în funcție de vîrsta culturii, pentru fungul *Aspergillus niger*. Evoluția nivelului activităților enzimatice (—▲—) în funcție de vîrsta culturii, pentru fungul *Asperigillus niger*.

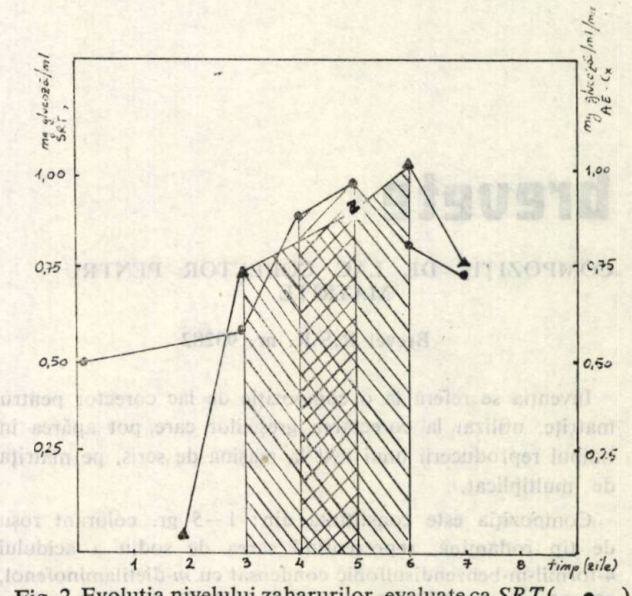


Fig. 2. Evoluția nivelului zaharurilor, evaluate ca *SRT* (—●—) în funcție de vîrsta culturii pentru fungul *Trichoderma viride*. Evoluția nivelului activităților enzimatice (—▲—) în funcție de vîrsta culturii, pentru fungul *Trichoderma viride*.

a materialelor celulozice, hemicelulozice și lignocelulozice al Laboratorului de Biotehnologie (IECB).

Microorganismele au fost cultivate pe medii de cultură uzuale cu aditivi speciali (pentru promovarea biosintezei) în culturi agitate (360 rot./min) la +28°C [7].

Rezultate și discuții

Așa cum reiese din cele două figuri, între activitatea celulazică (C_x) și nivelul zaharurilor (*SRT*) există o relație caracteristică în cadrul căreia se remarcă reacția individuală a fiecărui fung.

Biosinteza sistemelor celulazice pentru fungul *Aspergillus niger* debutează după o perioadă pronunțată de inducție (3 zile), timp în care populația fungică își echilibrează competențele metabolice în raport cu mediul de cultură în scopul valorificării substratului. Acest fenomen este mai general în cazul biosistemelor (reacția imună, sensibilitatea proprioceptivă etc.). Caracteristică este valoarea la care se atinge echilibrul. Curba care desscrie dependența biosintezei față de vîrstă prezintă două valori maxime în ziua a 5-a și a 7-a.

Primul mai puțin pronunțat succede valorii maxime ale *SRT*, adică exploatării maxime a substratului. Cea de-a doua valoare (și cea mai pronunțată) apare după scăderea nivelului *SRT* aproape de valoarea inițială și traduce tendința populației fungice de a trece la emisia unui al doilea tip de sistem celulazic (de eficiență mai ridicată). Global, cele două curbe prezintă maxime defazate accentuat (ziua a 4-a pentru *SRT* și a 7-a pentru sistemul celulazic).

În privința fungului *Trichoderma viride* perioada de inducție este mai scurtă (2 zile) și valoarea maximă se instalează mai rapid (ziua a 6-a). Apare și în acest caz un maxim secundar, însă acesta precede valoarea maximă a *SRT*.

Concluzii

Considerînd comparativ fenomenul biosintezei pentru cei doi producători, se pot defini în sistemul dat următoarele constante caracteristice:

1. *Aspergillus niger* are o perioadă de lag de pînă la 3 zile, *Trichoderma viride* de pînă la 2 zile. Cocultura ar favoriza *Trichoderma viride*.

2. Biosinteza sistemelor celulazice și epuizarea substratului (nivel final minim al *SRT*) ia sfîrșit la *Aspergillus niger* după 8 zile, iar la *Trichoderma viride* după 7 zile.

3. *Aspergillus niger* consumă mult mai avid zaharurile produse decît *Trichoderma viride* (nivel final al *SRT* mai scăzut).

4. Între cele două valori maxime (principal sau final și secundar sau inițial) ale producției de sisteme celulazice și de *SRT* (zaharuri) se definesc suprafețe (hașurate) de producție maximă cu repartiții caracteristice: la *Aspergillus niger* suprafețele sînt separate, la *Trichoderma* ele se suprapun.

5. La ambele sisteme este preferabil maximal principal. În cazul *Aspergillus niger* există avantajul unui nivel mult mai redus la *SRT*.

Bibliografie

1. SIU., R.G.H., Microbial decomposition of Cellulose, Reinhald. Publishing Carp, New York, 1951.
2. KATKEVICI, I. I. și KATKEVICI, R. G., Him Drew, **5**, 1979, p. 9.
3. CAUCHON, N. și LEDUY, A., Biotechnology and Bioengineering, **27**, 1985, p. 456.
4. HORTON, G. L., RIVERS, D. B. și EMERT, G. H., Ind. Eng. Chem. Prod. Red. Dev., **19**, 1980, p. 422.
5. BUNGAY, H., Advances Biochemical Engineering, **20**, 1981, p. 1.
6. MILLER, G. L., Anal. Chem., **31**, 1959, p. 426.
7. ZAMFIR, M. și VASU, S., St. cerc. biochim., **21**, 1978, p. 107.

Intrat în redacție: 23.X.1987

brevete

COMPOZIȚIE DE LAC CORECTOR PENTRU MATRIȚE

Brevet R.S.R. nr. 93282

Invenția se referă la o compoziție de lac corector pentru matriță, utilizat la corectarea greșelilor care pot apărea în timpul reproducerii unui text la mașina de scris, pe matrița de multiplicat.

Compoziția este constituită din: 1—5 gr. colorant roșu de tip rodamină, reprezentînd sarea de sodiu a acidului 4-formil-m-benzendisulfonic condensat cu *m*-dietilaminofenol, 60—80 p. gr. soluție 50% nitroceluloză plastifiată în acetat de etil sau acetat de butil, 3—7 p. gr. acetat de etil, 12—32 p. gr. alcooli aleși dintre alcool etilic, alcool *n*-butilic și alcool izopropilic.

Compoziția conform invenției prezintă următoarele avantaje:

— este intens colorată, pelicula corectoare fiind ușor vizibilă;

— pelicula uscată are foarte bune proprietăți de elasticitate și flexibilitate și se lasă ușor străpunsă de litera mașinii de scris;

— pelicula de lac după aplicare se usucă la temperatura ambiantă de 30—40 s;

— se aplică ușor cu pensula, permițînd corectarea greșelilor.

Dosar nr. 121116 Int. Cl.[4]: CO9D3/16
Data înregistrării: 13.12.85 Titular: Centrul de Cercetări
Data publicării: 12.11.87 pentru Protecții Anticorosive Lacuri și Vopsele, București

IOAN T. HUDEA

Reducerea consumurilor energetice în industria de amoniac a României*

C.Z.: 66. 012. 32: 661. 53

După o succintă prezentare a industriei de amoniac din România, se arată nivelul consumurilor energetice atins pe plan mondial. Se arată apoi liniile directoare și căile concrete de modernizare a fabricilor de amoniac din țara noastră și din alte țări precum și preocupările specialiștilor din România pe linia reducerii consumurilor energetice la fabricarea amoniacului.

After a short presentation of the Romanian ammonia industry, the level of the world energy consumption is presented. The tendencies and concrete measures for revamping ammonia plants in our country and in other countries and the concern regarding the reduction of the power consumption at the ammonia processing are also presented.

После краткого описания аммиачной промышленности Румынии, указывается уровень энергитических расходов, достигнутый в мире. Затем указываются направления и конкретные пути модернизации аммиачных заводов нашей страны и других сран, а также задачи специалистов Румынии в области снижения энергорасходов на производстве аммиака.

În ultimii 20 de ani, industria de amoniac din țara noastră a cunoscut o dezvoltare considerabilă, întrucît amoniacul reprezintă baza îngrășămintelor cu azot necesare agriculturii proprii și pentru export. Dacă, în anul 1965, producția de amoniac a țării noastre reprezenta 265 000 t, în anul 1985, aceasta a atins 3 497 000 t, marcînd o creștere de 13,2 ori. În figura 1 se prezintă dinamica producției de amoniac și de îngrășăminte chimice a României în perioada 1965—1985.

Peste 75% din amoniacul fabricat în țara noastră se transformă în îngrășăminte chimice cu azot, după schema globală (fig. 2) a fluxului de fabricare a îngrășămintelor chimice.

Amplasarea industriei de amoniac și de îngrășăminte s-a realizat în mod uniform pe tot cuprinsul țării, în cadrul a 10 combinate de îngrășăminte chimice.

Sînt în funcțiune 18 instalații de amoniac cu o capacitate totală de producție de 4 500 000 t/an, și alte două, de cîte 300 000 t/an fiecare, sînt în construcție. Circa 65% din capacitatea de producție este realizată pe linii de fabricație de 907 t/zi după licența Kellogg.

Toate instalațiile de amoniac din România folosesc ca materie primă gazul natural.

Se cunoaște că amoniacul este un produs energointensiv, întrucît pentru fabricarea lui se consumă

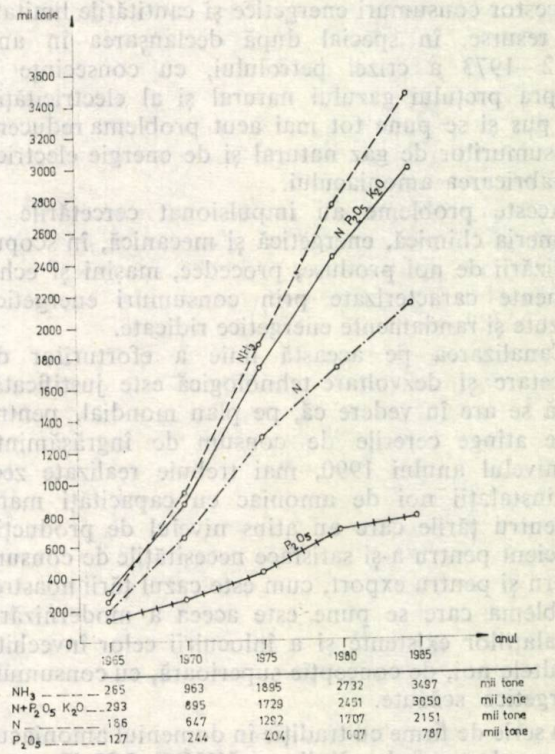


Fig. 1. Dinamica producției de amoniac și îngrășăminte chimice a României pe perioada 1965—1985.

* Lucrare prezentată la Seminarul ONUDI privind conservarea energiei în sectorul chimic, București sep. 1986 și la Consfătuirea cu tema „Modernizarea instalațiilor din industria chimică" organizată de I.I.T.P.I.C. la București, oct. 1986, în cadrul Festivalului Național „Cîntarea României".

Ing. IOAN HUDEA, Institutul de Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Industria Chimică — București.

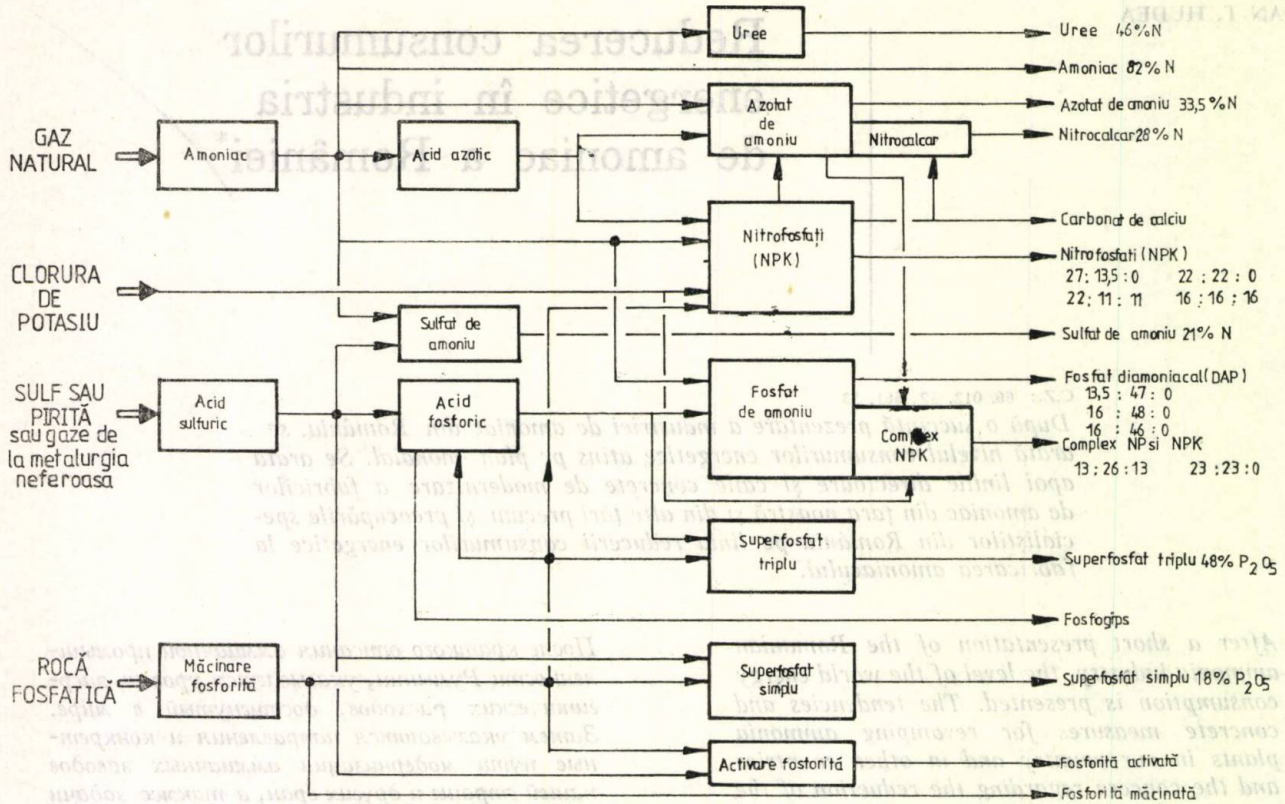


Fig. 2. Fluxul de fabricare a îngrășămintelor chimice.

cantități importante de energie, în primul rînd sub formă de gaz natural și de energie electrică, fără să se ia în considerare și alte consumuri de utilități care înglobează și ele energie (apă de răcire, abur, apă demineralizată, aer etc.), după cum se vede în diagrama Sankey din figura 3.

Avîndu-se în vedere valoarea absolută importantă a acestor consumuri energetice și cantitățile limitate de resurse, în special după declanșarea în anii 1972—1973 a crizei petrolului, cu consecințe și asupra prețului gazului natural și al electricității, s-a pus și se pune tot mai acut problema reducerii consumurilor de gaz natural și de energie electrică la fabricarea amoniacului.

Aceste probleme au impulsionat cercetările și ingineria chimică, energetică și mecanică, în scopul realizării de noi produse, procedee, mașini și echipamente caracterizate prin consumuri energetice scăzute și randamente energetice ridicate.

Canalizarea pe această linie a eforturilor de cercetare și dezvoltare tehnologică este justificată, dacă se are în vedere că, pe plan mondial, pentru a se atinge cererile de consum de îngrășăminte la nivelul anului 1990, mai trebuie realizate zeci de instalații noi de amoniac cu capacități mari.

Pentru țările care au atins nivelul de producție suficient pentru a-și satisface necesitățile de consum intern și pentru export, cum este cazul țării noastre, problema care se pune este aceea a modernizării instalațiilor existente și a înlocuirii celor învechite cu altele noi, de concepție superioară, cu consumuri energetice scăzute.

O serie de firme cu tradiție în domeniul amoniacului, ca, de exemplu: Kellogg, UHDE, ICI, Topsoe, C. P. Braun, Lummus etc., au conceput și realizat

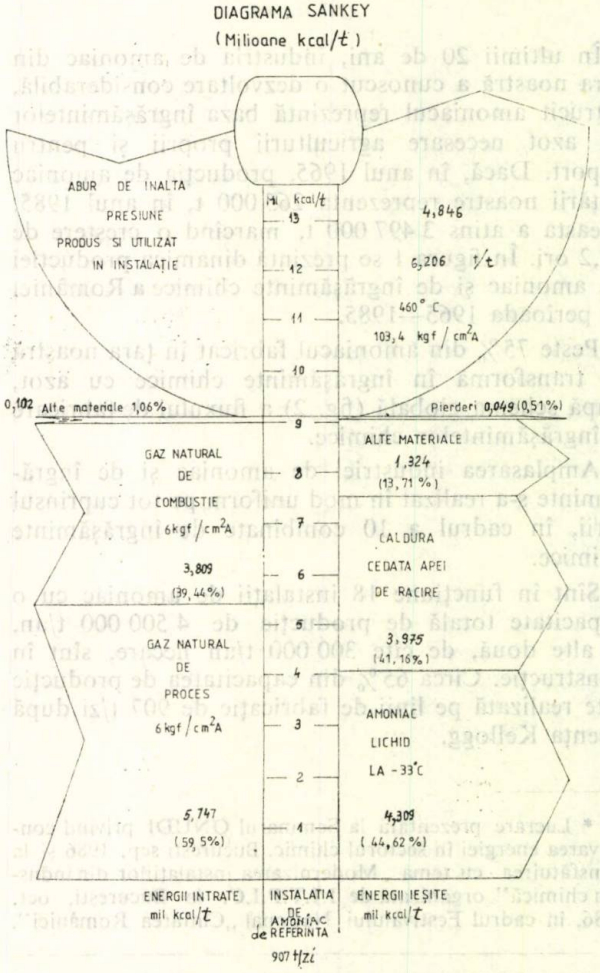


Fig. 3. Diagrama SANKEY (mil. kcal/t)

instalații de amoniac cuprinzînd procedee, procese, catalizatori, mașini și utilaje perfecționate, care asigură în ansamblu un consum specific de gaz natural de pînă la 6,5 mil. kcal/t amoniac (27 GJ/t).

Și în țara noastră, ca de altfel în întreaga lume, în vederea reducerii consumurilor energetice la fabricarea amoniacului, s-a stabilit un program special, prioritar, la care au fost antrenate forțe de cercetare, proiectare, producție și învățămînt.

S-a plecat de la analiza teoretică a procesului de fabricație, elaborîndu-se, în primul rînd, bilanțul energetic de proiect, care apoi s-a comparat cu bilanțul energetic real. Din aceste elemente de bază s-au tras concluziile de rigoare care stau la baza măsurilor ce urmează a se lua în continuare în vederea reducerii consumurilor energetice.

Din compararea bilanțului real cu cel de proiect, s-au tras concluzii importante care orientează exploatarea instalațiilor existente, în funcțiune, spre:

— funcționarea la capacitatea de proiect, cu respectarea strictă a parametrilor tehnologici prescriși;

— funcționarea continuă pe perioade cît mai lungi, prin evitarea pe cît posibil a întreruperilor de orice natură;

— executarea de controale preventive, revizii și reparații planificate de înaltă calitate, în vederea asigurării continuității producției;

— asigurarea cu piese de schimb și utilaje de rezervă (pompe în special) care să evite întreruperea fabricației.

Din analiza bilanțului energetic de proiect și a celui teoretic, rezultă că mai sînt posibile multe îmbunătățiri. Astfel, se observă dintr-un bilanț energetic de proiect al tipului de instalație de amoniac Kellogg din țara noastră, de exemplu (fig. 3), că din căldura totală intrată în instalație numai o cantitate de 44,62% este cuprinsă în produsul finit, amoniacul, deci este folosită util, restul pierzîndu-se cu apa de răcire (41,16%), fie cu gazele arse, bioxidul de carbon și alte fluide ieșite din instalație (13,71%), fie prin pierderi de căldură în mediul înconjurător (0,51%). Rezultă astfel principalele zone din instalație care acumulează majoritatea pierderilor de energie, și cărora trebuie să li se acorde o atenție deosebită.

Se constată, de asemenea, că cantitatea de gaz natural de proces consumat nu diferă mult de valoarea teoretică, în schimb gazul natural de combustie ar putea fi redus în proporție de 50%, prin eliminarea în mare parte a pierderilor menționate.

La modernizarea instalațiilor de amoniac existente, trebuie să se aibă în vedere practic aceleași linii directoare ca și la proiectarea noilor instalații, și anume:

— reducerea consumului de energie la comprimarea gazelor prin reducerea presiunilor și temperaturilor, mărirea randamentelor de transformare în procesele catalitice. În acest scop se impune asimilarea de catalizatori cu caracteristici fizico-mecanice superioare, activitate mărită, selectivitate sporită, sensibilitate scăzută la otrăvuri;

— intensificarea recuperărilor de căldură conținută în efluenții fierbinți, lichizi sau gazoși vehiculați în instalație și utilizarea acestor călduri reziduale, în primul rînd, în cadrul instalației pentru preîncălziri și, în al doilea rînd, în exterior, sub formă de abur sau de apă caldă;

— recuperarea hidrogenului, azotului, argonului și metanului din gazele de purje, precum și a bioxidului de carbon spălat;

— perfecționarea sau înlocuirea unor faze tehnologice mari consumatoare de energie, ca, de exemplu: spălarea CO_2, uscarea și purificarea gazului proaspăt de sinteză, separarea amoniacului format în circuitul sintezei, reformarea primară și secundară;

— perfecționarea sau înlocuirea unor reactoare, mașini, utilaje sau echipamente cu performanțe nesatisfăcătoare, de exemplu: coloane de sinteză, cazane recuperatoare, turbine etc.;

— ridicarea parametrilor aburului recuperat în vederea creșterii eficienței energetice a turbinelor de abur;

— introducerea calculatoarelor de proces în vederea optimizării parametrilor de fabricație.

Se știe că implementarea unor astfel de îmbunătățiri în instalațiile existente este mult mai dificilă și complicată din cauza demontărilor, înlocuirilor și legăturilor ce trebuie făcute în timpul opririlor, care au ca efect pierderi de producție. De aceea, aceste modernizări sînt limitate, trebuie făcute cu multă grijă, în etape și în funcție de specificul fiecărei instalații. Aceste modernizări pot avea ca efect fie reducerea consumurilor energetice într-o proporție de pînă la circa 10%, fie o creștere de producție sau o combinare a acestor două efecte.

Pe linia celor menționate, preocupările specialiștilor din țara noastră sînt axate pe reducerea consumurilor energetice în fabricarea amoniacului printr-o serie de căi concrete, dintre care cele mai importante sînt:

— utilizarea unui catalizator de reformare a gazului natural cu performanțe superioare (activitate mărită, caracteristici fizico-mecanice mai bune, sensibilitate scăzută la otrăvuri), care să permită funcționarea cu un raport metan: abur mai scăzut (de pînă la 1:2,5 în loc de 1:4);

— utilizarea unui catalizator de conversie a oxidului de carbon la bioxid de carbon, cu performanțe superioare, care să permită o conversie mai avansată (pînă la un conținut de 0,25% CO, în loc de 0,5%CO) și, în consecință, o reducere a consumului (pierderilor) de hidrogen la faza de metanizare;

— folosirea unui catalizator de metanizare cu performanțe superioare, care să permită funcționarea cu randamente ridicate la temperaturi mai scăzute (250°C, în loc de 320°C);

— folosirea unui catalizator de sinteză a amoniacului cu performanțe superioare, care să permită funcționarea cu randamente ridicate la presiuni mai scăzute și cu pierderi de presiune, cu uzură și cu sensibilitate reduse;

— recuperarea căldurii reziduale conținute în: soluția de carbonat de potasiu semiregenerate; soluția de carbonat de potasiu total regenerate; condensul de proces; bioxidul de carbon desorbit; amoniacul gazos de la refularea compresoarelor; gazul de sinteză de la refularea compresoarelor; gazele arse de la reformerul primar;

— recuperarea hidrogenului din gazele de purje ale circuitului de sinteză a amoniacului și reciclarea lui în vederea creșterii gradului de utilizare a gazului metan, materie primă (circa 2% economie). Recuperarea hidrogenului se abordează pe trei căi, și anume prin: procedeul criogenic de separare a gazelor prin lichefiere și distilare fracționată; procedeul de separare prin adsorbție, cu utilizarea sitelor moleculare; procedeul de separare cu ajutorul membranelor cu permeabilitate selectivă. Se menționează că utilizarea gazului de purje la combustie este oneroasă, întrucît dă mai puțină căldură decît s-a consumat pentru producerea lui;

— recuperarea argonului și a altor componenți valoroși din gazele de purje ale circuitului de sinteză a amoniacului, cu care ocazie se mărește și gradul de recuperare a azotului (soluție viabilă, în special, în situațiile cînd compresorul de aer de proces reprezintă un punct de gîtuire);

— recuperarea bioxidului de carbon sub formă lichidă ori solidă (ghiață uscată), în vederea valorificării sau utilizării la fabricarea ureei, a nitrofosfaților sau a sodei amoniacale;

— perfecționarea tehnologiei de eliminare a bioxidului de carbon din gazul de sinteză prin utilizarea absorbției fizice în locul celei chimice, în scopul reducerii consumului de căldură la regenerarea absorbantului. Se poate astfel elibera căldură la nivel energetic scăzut, care poate fi utilizată într-o instalație de refrigerare prin absorbție cu amoniac, care să îmbunătățească condensarea amoniacului din circuitul de sinteză la presiune scăzută. În acest fel se reduce consumul de energie pentru răcirea mecanică, eliberîndu-se abur de nivel energetic înalt. Absorbanții care se pot lua în considerare sînt: N-metilpirolidona, carbonatul de propilenă și dimetileterpolietilenglicolul;

— înlocuirea răcirii mecanice (prin comprimarea și destinderea amoniacului) cu răcirea prin absorbția amoniacului, în vederea reducerii consumului de energie din exterior și a utilizării surselor interne de energie reziduală, de nivel și valoare scăzută. Frigul astfel obținut se poate utiliza avantajos la condensarea amoniacului din circuitul de sinteză, la răcirea efluenților gazoși de la aspirația compresoarelor, în vederea economisirii de energie și a reducerii costurilor de investiții;

— perfecționarea reactoarelor de sinteză a amoniacului în scopul reducerii consumului energetic sau al creșterii productivității acestora; se au în vedere diverse tipuri de reactoare sau de interioare pentru reactoare;

— preîncălzirea aerului de combustie, preîncălzirea mai înaintată a aerului de proces și a reactanților (gaz metan și abur), în scopul reducerii consumului de gaz metan pentru combustie;

— separarea amoniacului din circuitul de sinteză prin absorbție în apă și apoi distilarea lui utilizînd căldura recuperată de nivel scăzut, eliminîndu-se astfel răcirea mecanică cu consum de energie din exterior. Corelat cu această soluție, devine atractivă uscarea gazului de sinteză cu ajutorul sitelor moleculare regenerate cu gazul cald ieșit din reactorul de sinteză la 420—430°C;

— folosirea unui catalizator de sinteză a amoniacului la presiuni scăzute (40—80 bar) în vederea eliminării fazei de comprimare a gazului de sinteză (fabricarea amoniacului la o singură presiune);

— utilizarea turbinelor de gaz pentru acționarea compresoarelor și a gazelor arse ca aer de combustie, în vederea îmbunătățirii randamentelor energetice ale cazanelor, reformerului și compresiei;

— introducerea unui reformer terțiar, reducerea dimensiunilor reformerului primar, prin transferarea parțială a sarcinii pe reformerul secundar, corelate cu purificarea gazului de sinteză prin criogenie;

— recuperarea mai avansată a căldurilor de reacție prin ridicarea parametrilor aburului generat în cazanele recuperatoare;

— utilizarea de turbine hidraulice pentru recuperarea energiei de presiune a unor fluide;

— saturarea gazului metan prin stropire cu condens de proces încălzit cu ajutorul căldurilor reziduale de nivel scăzut; se reduc astfel consumul de abur produs în cazanul auxiliar și poluarea cu efluenți lichizi;

— gospodărirea rațională pe platformele mari industriale a amoniacului lichid și gazos produs, pentru a se evita comprimarea și condensarea prin răcire a amoniacului, răcirea amoniacului lichid în scopul depozitării intermediare și apoi reîncălzirea lui pentru a fi consumat etc.;

— înlocuirea spălării gazului de sinteză cu leșie cuproamoniacală, cu purificarea prin metanizare a urmelor de CO și CO_2;

— combinarea (integrarea) fabricației amoniacului și ureei în vederea reducerii consumurilor energetice, a investițiilor, a cheltuielilor de exploatare și a prețului de cost;

— introducerea calculatorului de proces care să optimizeze o serie de variabile, cum ar fi: raportul abur : metan, conținutul de metan după reformerul secundar, raportul H_2:N_2 în gazul proaspăt de sinteză, debitul gazului de purjă, distribuția gazului între straturile de catalizator în reactorul de sinteză etc.

Desigur, trebuie păstrat un echilibru între dorințele (tendințele) de recuperare maximă a energiilor din proces și grija pentru realizarea unor cheltuieli de investiții și de producție rațională, în cadrul unor instalații cu un grad normal de siguranță.

Bibliografie

1. LIVINGSTONE, J. G. și PINTO, A., Solve Ammonia Problems with the AMV-Process, I.C.I. plc.
2. COMANDINI, E. și ZARDI, U., Revamping Ammonia and Urea Plants: Big Returns for a Small Investment Ammonia Casale, SA.
3. BROOK, P. H. Ammonia Plant Revamping Foster Wheeler Elergy Ltd.
4. * * * Ammonia Process Technology — The State of the art, Focus Opinion.
5. * * * Oil and Gas J., sep. 1982.

Intrat în redacție: 4. IX. 1987

OCTAVIAN FLOAREA
MIHAELA MIHAI

Optimizarea filtrării

II. Determinarea suprafețelor optime de filtrare la diferență de presiune constantă

C.Z.: 66.067.1: 681.5.019.23

Lucrarea propune o tehnică de dimensionare a utilajelor de filtrare bazată pe costurile totale ale unui ciclu de filtrare. Analiza separării unei suspensii pe principalele tipuri de utilaje de filtrare utilizate în practica industrială, pe baza acestei metode, a evidențiat domeniile optime de aplicare a acestora și limitele de variație a parametrilor operării.

The paper presents a method of dimensioning the filtering equipment based on the total costs of a filtering cycle. The analysis of the dissociation of a suspension in the main types of commercial filtering facilities by this method rendered evident their optimal fields of application and the variation limits of the operation parameters.

В работе предлагается метод расчета оборудования фильтрации, основанный на общих затратах на один цикл фильтрации. Анализ на основе этого метода разделения заданной суспензии на главных аппаратах фильтрации, имеющихся на промышленном производстве выявил оптимальные области применения и ограничения в вариации параметров оперирования.

Tehnicile de optimizare aplicate operației de filtrare conduc la obținerea unei producții maxime a utilajului la cost total anual minim, așa cum se demonstrează în lucrările [1, 5]. În această lucrare, spre deosebire de cazurile analizate în literatura de specialitate, se propune o tehnică de dimensionare a principalelor tipuri de utilaje de filtrare pe baza costurilor totale ale unui ciclu de operare. Elementele costurilor totale se determină pe baza valorilor utilizate în institutele de proiectare din țară și, spre deosebire de lucrările citate, acestea se calculează mai riguros.

În lucrarea [6] s-a prezentat forma generală a funcției obiectiv pentru optimizarea operației de filtrare. În cazul în care se urmărește obținerea suprafeței optime de filtrare la diferență de presiune constantă, criteriul de optimizare este costul total al operației pe un ciclu de filtrare. Dependența acestuia de suprafața de filtrare este dată de următoarea funcție dedusă în lucrarea [1].

$$C_T = \left(1{,}1 \cdot \frac{C_u \cdot R_{am}}{3600\,H} + \Delta p\; G_{vsp}\, A_{cen}\right)\left[a\left(\frac{F}{A}\right)^2 + b\frac{F}{A} + V_a\left(R_a\frac{F}{A} + b\right)\frac{\eta_a}{\eta_f} + \tau_{us} + \tau_{aux}\right] + C_p \cdot A \cdot C_{pînză} - \Delta p\; G_{vsp}\, A_{cen}\, \tau_{aux} \quad (1)$$

Costul utilajelor C_u depinde de suprafața de filtrare prin relații de tipul:

$$C_u = \alpha A^{\beta} \quad (2)$$

Constantele α și β s-au calculat pentru diferitele tipuri de utilaje și materiale de confecție, corelînd prețurile de achiziție, la nivelul anului 1986, practicate de institutele de proiectare din țară, cu suprafața acestora. Valorile constantelor sînt prezentate în tabelul 1. După cum se observă, filtrele-presă sînt cele mai ieftine utilaje, deoarece sînt foarte compacte, iar filtrele-nuce, printre cele mai scumpe.

După înlocuirea relației (2) în (1) și notarea termenilor constanți cu:

$$B = \frac{1{,}1\,\alpha\, R_{am}}{3\,600 \cdot H} \cdot a \cdot F^2$$

$$C = \frac{1{,}1 \cdot \alpha \cdot R_{am}}{3\,600 \cdot H} \cdot F\left(b + 2\,a \cdot Va \cdot \frac{\eta_a}{\eta_f}\right)$$

$$D = \frac{1{,}1 \cdot \alpha \cdot R_{am}}{3\,600 \cdot H}\left(b \cdot Va\frac{\eta_a}{\eta_f} + \tau_{us} + \tau_{aux}\right)$$

$$E = \Delta p \cdot G_{vsp}\, c_{cn} \cdot a \cdot F^2$$

$$I = \Delta p \cdot G_{vsp}\, c_{cn} \cdot F(b + 2\,a \cdot V_a)$$

$$G = \Delta p \cdot G_{vsp} \cdot c_{cn}(b \cdot V_a + \tau_{us} + \tau_{aux}) + C_{sp} \cdot C_{pînză} - \Delta p\; G_{vsp} \cdot c_{cn} \cdot \tau_{aux}$$

Funcția (1) devine:

$$C_T = B \cdot A^{\beta-2} + C \cdot A^{\beta-1} + D \cdot A^{\beta} + E \cdot A^{-1} + G \cdot A + I \quad (3)$$

Valoarea optimă a variabilei A se obține prin rezolvarea ecuației obținută prin anularea derivatei în raport cu A a funcției (3) adică:

$$(\beta - 2)B \cdot A^{\beta-3} + (\beta - 1) \cdot C \cdot A^{\beta-2} + \beta \cdot D \cdot A^{\beta-1} - E \cdot A^{-2} + G = 0 \quad (4)$$

Ecuația (4) se soluționează numeric.

Prof. dr. ing. OCTAVIAN FLOAREA și dr. ing. MIHAELA MIHAI, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Tabelul 1

CONSTANTELE α ŞI β PENTRU PRINCIPALELE TIPURI DE FILTRE ŞI MATERIALE DE CONFECŢIE.

Materiale de confecţie	Filtru-presă		Filtru rotativ		Filtru cu elemente verticale		Filtru-nuce	
	α	β	α	β	α	β	α	β
Oţel carbon	18 700*	0,73*	35 600	0,78	46 200	0,73	47 000	0,73
Oţel inoxidabil	85 600	0,67	95 890	0,93	103 500	0,58	104 000	0,59

* Material de confecţie fontă.

Suprafaţa optimă de filtrare la diferenţa de presiune constantă depinde de volumul de filtrat care se prelucrează, aşa cum se indică în figurile 1 şi 2. La acelaşi volum de filtrat prelucrat, în aceleaşi condiţii de operare, suprafaţa necesară filtrului-presă este mai mică decît a filtrului-nuce, în schimb costul filtrării este mai ridicat. Deosebirile dintre suprafeţele de filtrare pe filtre de acelaşi tip, confecţionate din materiale ieftine sau scumpe, sînt minore, în schimb costul filtrării este diferit. În cazul analizat, operarea pe filtre confecţionate din oţel inoxidabil este cu 35—90% mai scumpă decît pe filtre confecţionate din oţel carbon.

Prelucrarea aceloraşi cantităţi de suspensie, dar de concentraţie diferită în fază solidă, este analizată în figurile 3 şi 4. Cu cît se prelucrează o suspensie mai concentrată în faza solidă, cu atît creşte suprafaţa de filtrare necesară şi costul unitar al filtrării. Deşi volumul de filtrat se reduce, prin creşterea concentraţiei suspensiei creşte volumul precipitatului şi, deci, valoarea constantei filtrării *a*. Rezultatul deşi este surprinzător, se explică prin faptul că suprafaţa de filtrare prezintă o dependenţă mult mai accentuată de constanta *a* decît de volumul de filtrat şi, deci, suprafaţa de filtrare se măreşte,

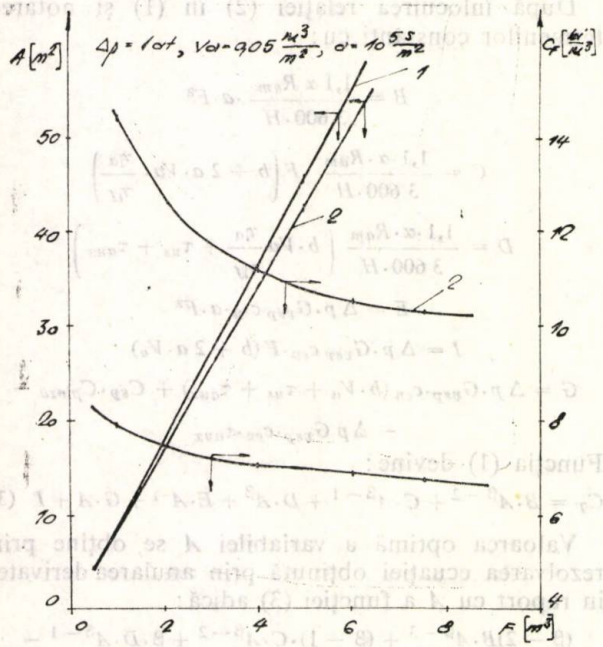


Fig. 1. Dependenţa ariei optime şi a costului operaţiei de filtrare de volumul de lichid separat pentru filtre-presă confecţionate din fontă *(1)* şi oţel inoxidabil *(2)*.

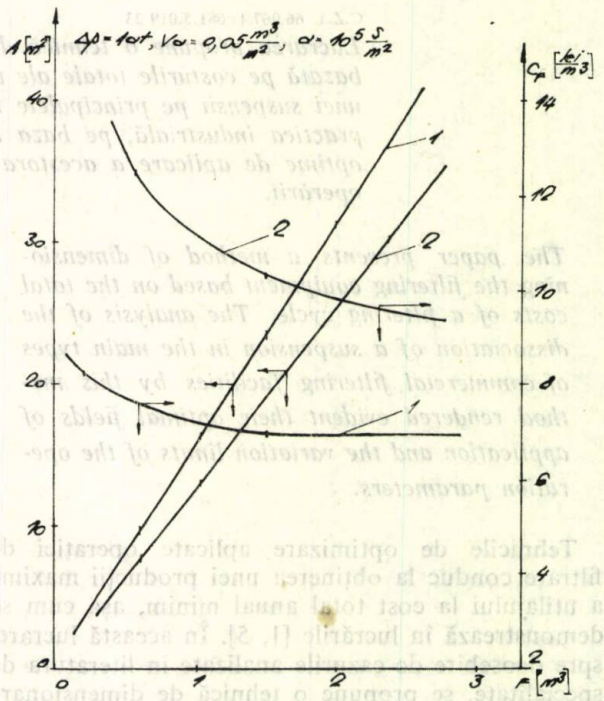


Fig. 2. Dependenţa ariei optime şi a costului operaţiei de filtrare de volumul de lichid separat pentru filtre cu elemente verticale şi nuce confecţionate din oţel carbon *(1)* şi oţel inoxidabil *(2)*.

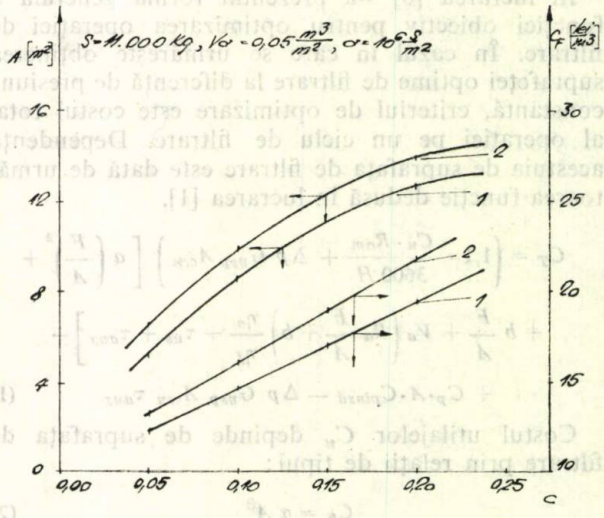


Fig. 3. Dependenţa ariei optime şi a costului operaţiei de filtrare de concentraţia suspensiei în fază solidă pentru filtre-presă confecţionate din fontă *(1)* şi oţel inoxidabil *(2)*.

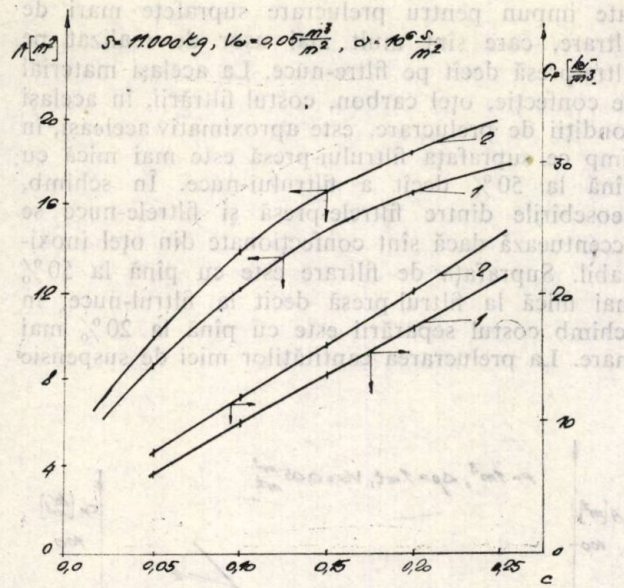


Fig. 4. Dependența ariei optime și a costului operației de filtrare de concentrația suspensiei în fază solidă pentru filtre cu elemente verticale și nuce confecționate din oțel carbon *(1)* și oțel inoxidabil *(2)*.

iar noile cheltuieli vor fi raportate la un volum mai mic de filtrat. Și în acest caz, filtrarea pe filtre-presă necesită suprafețe mai mici de filtrare, dar costuri mai mari decît pe filtre-nuce. Materialul de confecție a filtrului nu influențează major costul și suprafața filtrării.

În figurile 5 și 6 se analizează influența concentrării în prealabil a suspensiei în fază solidă asupra suprafeței și costului filtrării. Și în acest caz, cu cît se alimentează filtrul cu o suspensie mai „îngroșată" se reduce substanțial volumul de filtrat, deci și suprafața de filtrare, în schimb cheltuielile cresc cu creșterea concentrației, dar se mențin la valori mai scăzute decît în problema analizată în figurile 3 și 4.

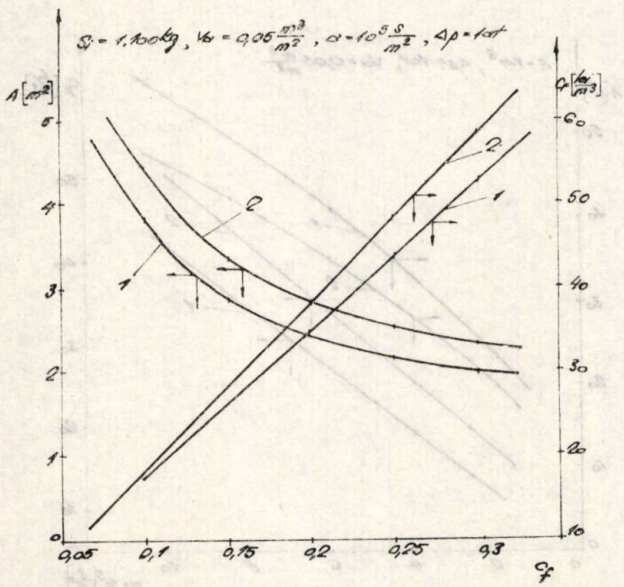


Fig. 5. Dependența ariei optime și a costului operației de filtrare de concentrarea prealabilă a suspensiei în fază solidă de la concentrația inițială $c_i = 0{,}05$, la concentrația finală c_f, pentru filtre-presă confecționate din fontă *(1)* și oțel inoxidabil *(2)*.

Spălarea precipitatului modifică soluția ecuației (4). În cazul spălării, suprafața de filtrare este mai mare. Exemplul analizat în figura 7 utilizează un volum de apă de spălare $V_a = 0{,}06$ m³/m² care mărește suprafața de la 9,75 m² ($V_a = 0$) la 17,5 m², viteza de spălare menținîndu-se aceeași. Costul filtrării se majorează substanțial cu creșterea volumului specific de apă de spălare. Utilizarea unui volum specific de 0,1 m³/m² lichid de spălare practic dublează costul filtrării atît pe filtrele-presă, cît și pe filtrele-nuce. Analiza figurilor 8 și 9 demonstrează că suprafața de filtrare se majorează cu creșterea volumului specific de lichid de spălare

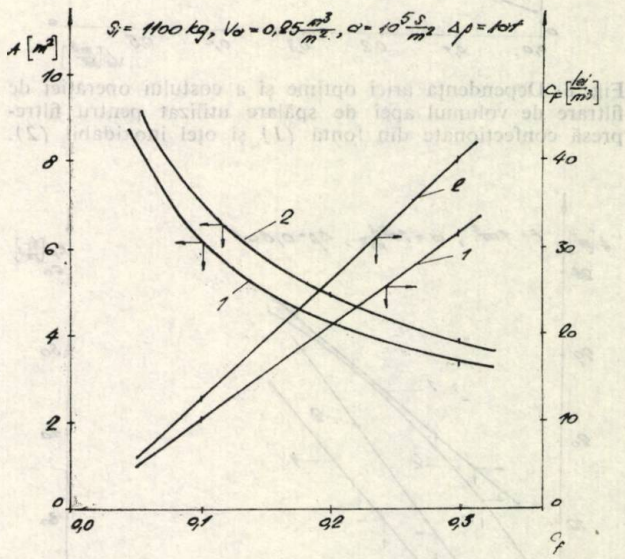


Fig. 6. Dependența ariei optime și a costului operației de filtrare de concentrarea prealabilă a suspensiei în fază solidă de la concentrația inițială $c_i = 0{,}05$ la concentrația finală c_f, pentru filtru cu elemente verticale și nuce confecționate din oțel carbon *(1)* și inoxidabil *(2)*.

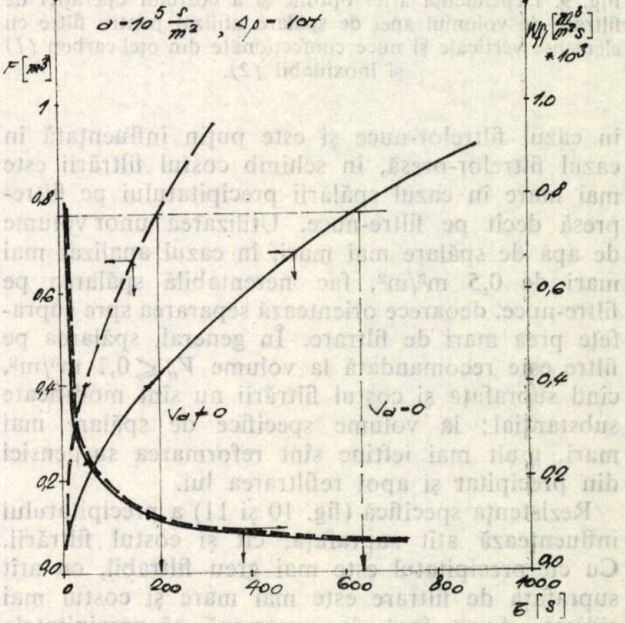


Fig. 7. Volumul de filtrat acumulat și variația vitezei de filtrare în timp pentru volumul de apă de spălare $V_a = 0$ și $V_a = 0{,}06$ m³/m².

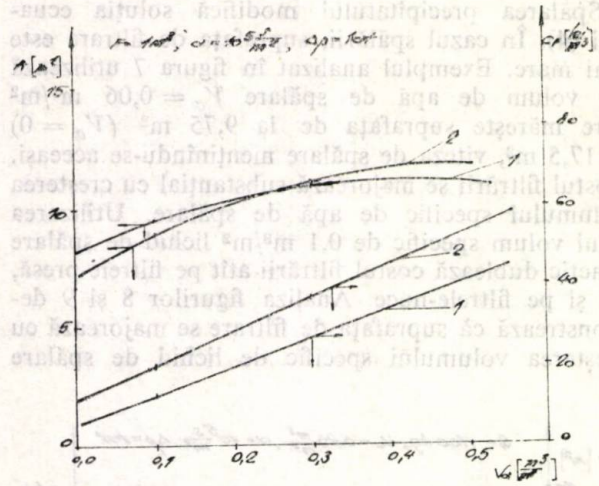


Fig. 8. Dependența ariei optime și a costului operației de filtrare de volumul apei de spălare utilizat pentru filtre-presă confecționate din fontă *(1)* și oțel inoxidabil *(2)*.

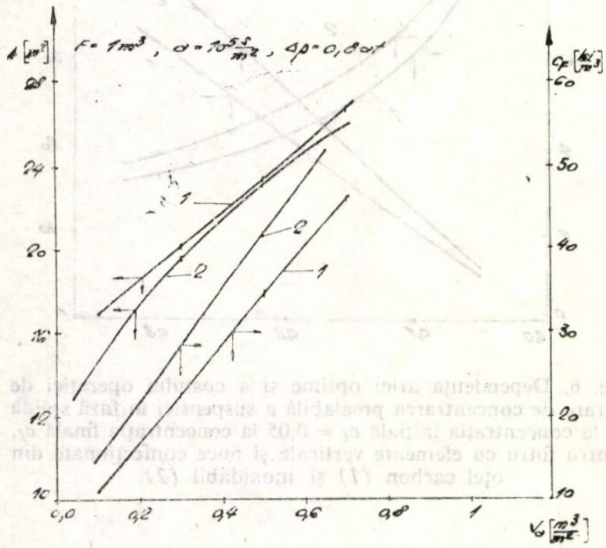


Fig. 9. Dependența ariei optime și a costului operației de filtrare de volumul apei de spălare utilizat pentru filtre cu elemente verticale și nuce confecționate din oțel carbon *(1)* și inoxidabil *(2)*.

în cazul filtrelor-nuce și este puțin influențată în cazul filtrelor-presă, în schimb costul filtrării este mai mare în cazul spălării precipitatului pe filtre-presă decît pe filtre-nuce. Utilizarea unor volume de apă de spălare mai mari, în cazul analizat mai mari de 0,5 m^3/m^2, fac nerentabilă spălarea pe filtre-nuce, deoarece orientează separarea spre suprafețe prea mari de filtrare. În general, spălarea pe filtre este recomandată la volume $V_a \leqslant 0{,}1$ m^3/m^2, cînd suprafața și costul filtrării nu sînt modificate substanțial; la volume specifice de spălare mai mari, mult mai ieftine sînt reformarea suspensiei din precipitat și apoi refiltrarea lui.

Rezistența specifică (fig. 10 și 11) a precipitatului influențează atît suprafața, cît și costul filtrării. Cu cît precipitatul este mai greu filtrabil, cu atît suprafața de filtrare este mai mare și costul mai ridicat. Acest fapt demonstrează că precipitatele greu filtrabile se prelucrează economic la grosimi mai mici ale stratului de precipitat. Aceste precipitate impun pentru prelucrare suprafețe mari de filtrare, care sînt mult mai ușor de realizat pe filtre-presă decît pe filtre-nuce. La același material de confecție, oțel carbon, costul filtrării, în aceleași condiții de prelucrare, este aproximativ aceleași, în timp ce suprafața filtrului-presă este mai mică cu pînă la 50% decît a filtrului-nuce. În schimb, deosebirile dintre filtrele-presă și filtrele-nuce se accentuează dacă sînt confecționate din oțel inoxidabil. Suprafața de filtrare este cu pînă la 50% mai mică la filtrul-presă decît la filtrul-nuce, în schimb costul separării este cu pînă la 20% mai mare. La prelucrarea cantităților mici de suspensie

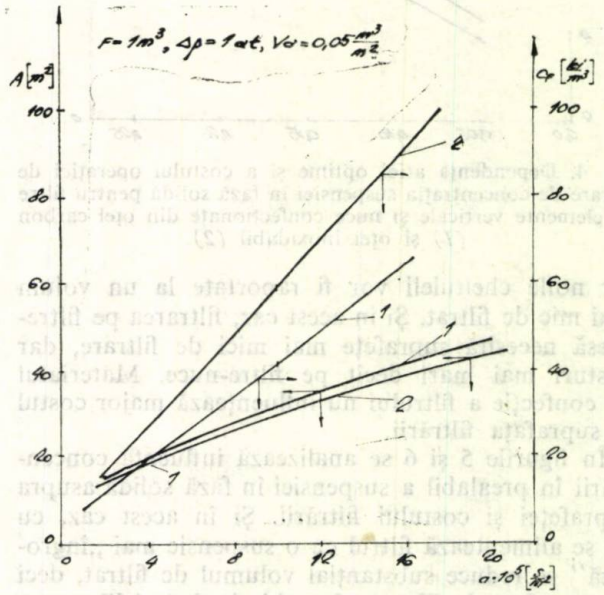


Fig. 10. Dependența ariei optime și a costului operației de filtrare de rezistența specifică a precipitatului pentru filtre-presă confecționate din fontă *(1)* și oțel inoxidabil *(2)*.

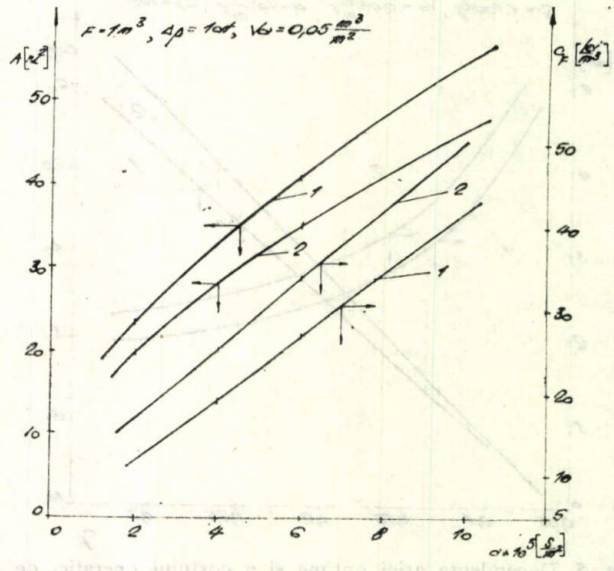


Fig. 11. Dependența ariei optime și a costului operației de filtrare de rezistența specifică a precipitatului pentru filtre cu elemente verticale și nuce confecționate din oțel carbon *(1)* și inoxidabil *(2)*.

Tabelul 2

REZULTATE ALE MODELULUI PENTRU FILTRELE ROTATIVE.

Nr. crt.	Material de confecție	Δp, at	F, m²	a, $\frac{s}{m^2}$	Va, $\frac{m^3}{m^2}$	A, m²	τ_f [s]	c_F, $\frac{lei}{m^2}$
1	Oțel inoxidabil	0,1	0,2	10^6	0,2	12,54	252	73,6
2	Oțel inoxidabil	0,99	0,3	$4 \cdot 10^6$	0,3	147	50	879,0
3	Oțel inoxidabil	0,99	0,5	$2 \cdot 10^6$	0,5	63,8	123	124,0
4	Oțel inoxidabil	0,1	0,5	10^6	0,3	42,2	142	84,2

sînt indicate din acest punct de vedere filtrele-nuce, iar la cantități mai mari, filtrele-presă.

Diferența de presiune la care se operează, analizată în figurile 12 și 13, este un factor important al filtrării. Cu cît diferența de presiune este mai mare, cu atît suprafețele de filtrare sînt mai mici, dar costul filtrării crește. Variația costurilor prezentată în figurile 12 și 13 sugerează că există o diferență de presiune optimă la care se operează, mai mică pentru filtrele confecționate din oțel carbon sau fontă și mai mare pentru filtrele din oțel inoxidabil. În exemplul prezentat, diferența de presiune este mai mare de 1 bar, diferență ușor de realizat pe filtrele-presă (prin pompare directă) și pe filtrele-nuce cu aer comprimat. În cazul precipitatelor compresibile, diferența de presiune la care se operează se micșorează.

Utilizînd criteriul costurilor totale pentru optimizarea filtrelor rotative, rezultatele obținute au demonstrat că aceste utilaje au aplicabilitate redusă, în condiții economice. La aceeași suprafață sînt mai scumpe decît filtrele-presă și mai ieftine decît filtrele-nuce. Condițiile de funcționare la același consum energetic se situează între condițiile de funcționare a acestor filtre. În acest caz, timpii de

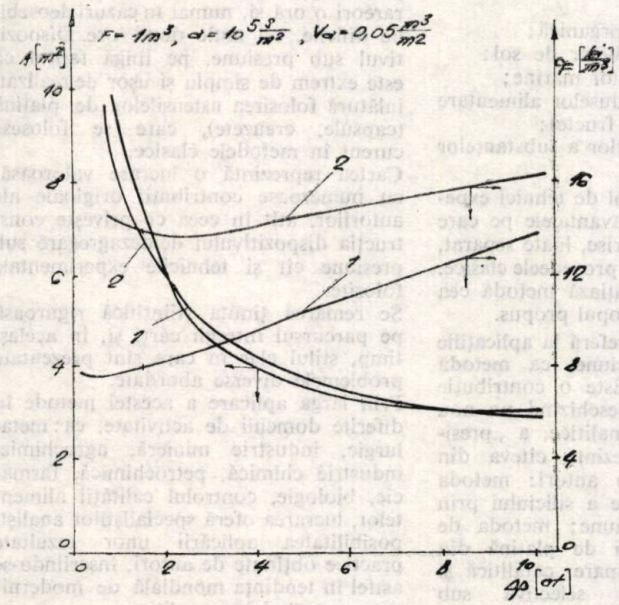


Fig. 12. Dependența ariei optime și a costului operației de filtrare de diferența de presiune la care se operează pentru filtre-presă confecționate din fontă *(1)* și oțel inoxidabil *(2)*.

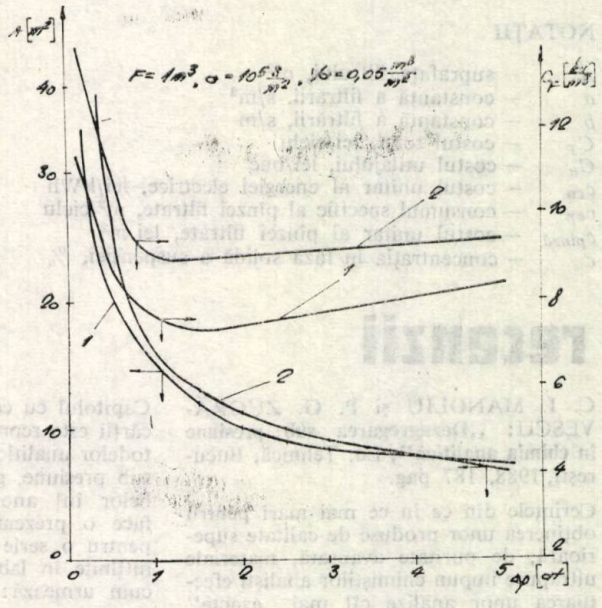


Fig. 13. Dependența ariei optime și a costului operației de filtrare de diferența de presiune la care se operează pentru filtre cu elemente verticale și nuce confecționate din oțel inoxidabil *(2)* și carbon *(1)*.

filtrare rezultați sînt prea mari și nu pot fi realizați practic pe filtrele rotative. Reducerea timpului de operare se obține prin mărirea volumului lichidului de spălare, prin filtrarea precipitatelor greu filtrabile, prin prelucrarea unei cantități mici de filtrat la diferență de presiune cît mai mică. O combinație a acestor variabile conduce în final la depistarea condițiilor economice de funcționare a filtrelor rotative, dar la costuri mult mai mari decît în cazul filtrelor-presă sau nuce. Cîteva exemple sînt prezentate în tabelul 2, exemple care își găsesc greu aplicabilitate în practica industrială. Avantajul funcționării aparent continue a filtrelor rotative impune acceptarea multor dezavantaje și din această cauză se recomandă să fie utilizate în anumite ramuri ale industriei chimice de mare tonaj, unde avantajul producției aparent continue este hotărîtor.

Concluzii

1. Criteriul de optimizare utilizat — costul total al operației — conduce la rezultate cu semnificații importante pentru dimensionarea și operarea filtrelor.

2. Filtrele-presă sînt utilaje recomandate în prelucrarea cantităților mari de suspensie, a precipi-

tatelor care impun volume mari de apă de spălare. Sînt indicate şi pentru obţinerea precipitatelor greu filtrabile sau a celor compresibile.

3. Filtrele-nuce, deşi au aceleaşi avantaje ca filtrele-presă, sînt indicate numai la capacităţi mici de producţie, cînd costul mai redus al separării le recomandă pentru utilizare.

4. Filtrele rotative, din punctul de vedere al criteriului costurilor totale, operează în condiţii economice la costuri ridicate ale filtrării.

5. Analiza influenţei diferiţilor parametri ai modelului asupra rezultatului problemei sugerează că pentru fiecare tip de utilaj se poate determina o diferenţă de presiune optimă la care se lucrează.

NOTAŢII

A — suprafaţa filtrului, m^2
a — constantă a filtrării, s/m^2
b — constantă a filtrării, s/m
C_T — costul total, lei/ciclu
C_u — costul utilajului, lei/buc
c_{en} — costul unitar al energiei electrice, lei/kWh
c_{sp} — consumul specific al pînzei filtrate, m^2/ciclu
$c_{pînză}$ — costul unitar al pînzei filtrate, lei m^2
c — concentraţia în fază solidă a suspensiei, %
c_f — concentraţia finală la care se îngroaşă suspensia, %
c_F — costul operaţiei de filtrare, lei/ciclu, m^3 filtrat;
F — volumul de filtrat, m^3
G_{vsp} — debit specific, $Nm^3/m^2 \cdot h$
H — numărul anual de ore de funcţionare al instalaţiei, ore/an
Δp — diferenţa de presiune, N/m^2
R_{am} — rata amortizării, an^{-1}
S — cantitatea de suspensie care se prelucrează într-un ciclu de filtrare, kg
V_a — volum specific de lichid de spălare, m^3/m^2, ciclu
α — constantă în relaţia (2)
β — constantă în relaţia (2)
τ_{us} — timp de desecare, s
τ_{aux} — timpi auxiliari, s
τ_f — timp de filtrare, s
η_a — viscozitatea lichidului de spălare, daP
η_f — viscozitatea filtratului, daP.

Bibliografie

1. SKELLAND, J., Chem. Proc. Eng., 2, 1962, p. 78.
2. NING HSING CHEN, Chem. Eng., 7, 1978, p. 97.
3. WOINAROSCHY, A., Rev. Chim. (Bucureşti), 31, nr. 9, 1980, p. 913.
4. HACKL, A. şi HOEFLINGER, W., Chem. Ing. Tech., 57, nr. 8, 1985, p. 706.
5. MUSHINSCHI, A. I., Zh. Prikl. Kirim., 58, nr. 9, 1985, p. 2 051.
6. FLOAREA, O. şi MIHAI, M., Rev. Chim. (Bucureşti), 39, nr. 5, 1988, p. 419.

Intrat în redacţie: 2.VI.1987

recenzii

C. I. MANOLIU şi P. G. ZUGRĂVESCU: **„Dezagregarea sub presiune în chimia analitică"**, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1988, 187 pag.

Cerinţele din ce în ce mai mari pentru obţinerea unor produse de calitate superioară, de puritate avansată, materiale ultrapure impun chimiştilor analişti efectuarea unor analize cît mai „exacte" pentru conţinuturi de elemente cît mai scăzute, de urme şi ultraurme.
În aceste condiţii, prelucrarea probelor prin dezagregări a avut întotdeauna un grad înalt de dificultate, în ceea ce priveşte atacul distructiv al probei şi al contaminării acesteia cu reactivii utilizaţi.
Ca rezultat al unei bogate documentări din literatura de specialitate din ţară şi din străinătate, pe de o parte, cît şi al experienţei practice proprii a autorilor, pe de altă parte, metoda dezagregării sub presiune vine în sprijinul specialiştilor analişti, impunîndu-se ca un factor necesar în utilizarea tehnicilor moderne de analiză.
Materialul structurat în nouă capitole, al căror conţinut este bazat pe o bibliografie selectivă de 168 de referinţe, expune tehnica de lucru, reactivii utilizaţi, în funcţie de specificul probei, şi descrierea unor aplicaţii ale dezagregării sub presiune, prezentîndu-se avantajele faţă de metodele clasice cunoscute.
După prezentarea, în primele capitole, a tipurilor de dispozitive comerciale de dezagregare sub presiune folosite în lume, şi a detaliilor constructive pentru dispozitivul realizat de autori, se prezintă tehnica dezagregării sub presiune şi reactivii folosiţi. Se evidenţiază necesitatea purităţii reactivilor, motiv pentru care se indică cîteva metode de laborator disponibile pentru obţinerea reactivilor uzuali de înaltă puritate (HCl, Hf, NH_4OH etc.).

Capitolul cu cea mai mare extindere al cărţii este reprezentat de descrierea metodelor analitice bazate pe dezagregarea sub presiune, grupate după natura probelor în anorganice şi organice. Se face o prezentare a metodei de lucru pentru o serie de materiale importante întîlnite în laboratoarele noastre, după cum urmează:

a) probe de natură anorganică:
— dezagregarea silicaţilor, bauxitelor, minereurilor de fier, argile, ciment;
— dezagregarea unor probe speciale, aliaje feroase, produse farmaceutice, catalizatori, aliaje speciale (Ta-Nb, W-Mo, etc).

b) probe de natură organică:
— dezagregarea probelor de sol;
— dezagregarea algelor marine;
— dezagregarea produselor alimentare (cafea, lapte, salam, fructe);
— dezagregarea cu clor a substanţelor organice.

Acest important capitol de tehnici experimentale prezintă şi avantajele pe care le oferă metodele descrise, luate separat, sau prin comparaţie cu procedeele clasice. În acest fel, se evidenţiază metoda cea mai indicată pentru scopul propus.

Capitolul următor se referă la aplicaţiile dezagregării sub presiune, ca metodă analitică „în sine". Este o contribuţie proprie a autorilor, deschizînd un nou domeniu al chimiei analitice, a „presiunilor mici". Se prezintă cîteva din metodele realizate de autori: metoda gravimetrică de dozare a siliciului prin dezagregare sub presiune; metoda de dozare a conţinutului de platină din catalizatori de deformare catalitică şi dezagregarea alcalină selectivă sub presiune.

Ultimele două capitole se referă la avantajele aplicării dezagregării sub presiune faţă de metodele clasice cunoscute şi menţionează unele noţiuni privind mecanismul de dizolvare sub presiune a probelor anorganice, fapt mai puţin cunoscut în literatura de specialitate. Din cele prezentate, rezultă că folosirea dezagregării sub presiune permite, în primul rînd, aducerea rapidă în soluţie fără contaminare sau pierderi a unor probe dificil de dezagregat, folosind cantităţi mici de reactivi (de 5—10 ori mai puţin faţă de metodele clasice). Este de reţinut şi reducerea consumului de energie, ţinînd cont de faptul că majoritatea dezagregărilor uzuale, sub presiune, durează între 15 şi 30 min. rareori o oră şi, numai în cazuri deosebit de dificile, cel mult două ore. Dispozitivul sub presiune, pe lîngă faptul că este extrem de simplu şi uşor de realizat, înlătură folosirea ustensilelor de platină (capsule, creuzete), care se folosesc curent în metodele clasice.
Cartea reprezintă o lucrare valoroasă, cu numeroase contribuţii originale ale autorilor, atît în ceea ce priveşte construcţia dispozitivului de dezagregare sub presiune cît şi tehnicile experimentale folosite.
Se remarcă ţinuta ştiinţifică riguroasă pe parcursul întregii cărţi şi, în acelaşi timp, stilul clar în care sînt prezentate problemele diverse abordate.
Prin larga aplicare a acestei metode în diferite domenii de activitate, ca: metalurgie, industrie minieră, agrochimie, industrie chimică, petrochimică, farmacie, biologie, controlul calităţii alimentelor, lucrarea oferă specialiştilor analişti posibilitatea aplicării unor rezultate practice obţinute de autori, înscriindu-se astfel în tendinţa mondială de modernizare a metodelor analitice.

POMPILIA DUMITRESCU şi G. E. BAIULESCU

GHEORGHE PANAITESCU

Reconcilierea datelor de bilanț material afectate de erori parțial definite

C.Z.: 66.012

Bilanțurile materiale experimentale sînt totdeauna afectate de erori de determinare cantitativă și calitativă a fluxurilor. Neînchiderile de bilanț care apar trebuie repartizate obiectiv între fluxuri, ținînd seamă de aceste erori. Operația denumită frecvent reconciliere a datelor de bilanț necesită, în general, parametri statistici numeroși și de importanță variabilă. Este prezentat un algoritm de reconciliere simplu și versatil aplicabil în cazul unor informații parțiale asupra erorilor care afectează datele de bilanț.

The experimental material balances are always affected by errors on the flow quantity and flow quality determination. Considering these errors, the unaccomplished balances have to be objectively distributed among the flows. The operation, frequently called reconciliation of the balance data, generally needs numerous statistical parameters of variable importance. A simple and versatile algorithm which may be applied in the case of partial information on the errors affecting the balance data is presented.

Экспериментальные материальные балансы всегда содержат в себе ошибки количественного и качественного определения потоков. Возникающие несоответствия в балансе должны распределяться объективно между потоками, учитывая названные ошибки. Операция приведения в соответствие данных по балансу требует, вообще, многочисленных статистических параметров разного значения. Дается простой алгоритм устранения несоответствия данных для случая частичной информации об ошибках, затрагивающих данные по балансу.

În urmărirea funcționării unei instalații petrochimice, în exploatarea curentă sau în scopul îmbunătățirii procesului, o importanță aparte o au bilanțurile materiale [1].

Datele experimentale, care constau din valori ale debitelor și din analizele unor fluxuri, pot fi în cantitatea strict necesară pentru a face unic determinate celelalte variabile din ecuațiile de bilanț. Bilanțurile de acest gen au neajunsul major că erorile inerente măsurătorilor și analizelor se transmit asupra valorilor calculate, fără posibilitatea de a le corecta altfel decît arbitrar. Uneori, din cauza acestor erori, valorile calculate sînt aberante: abateri nejustificate tehnologic, concentrații negative etc. Cu eforturi repetate, cu atît mai mari cu cît procesul sub observație este mai complex, prin modificarea datelor, alterînd astfel caracterul lor experimental, bilanțul poate fi făcut plauzibil.

Datele de bilanț redundante, care depășesc cantitativ strictul necesar definit mai sus, oferă posibilități cu totul diferite în ceea ce privește obiectivizarea operației de corectare, cunoscută în literatură și sub numele de reconciliere [2, 3]. În afară de aceasta, pot fi puse în evidență unele abateri semnificative ale datelor experimentale utilizate în ecuațiile de bilanț.

În centrul acestei lucrări sînt bilanțurile cu toate fluxurile determinate, adică cu toate debitele cunoscute și toate analizele efectuate. Multe alte situații, cu mai puține date experimentale, pot fi aduse în același cadru.

Problema reconcilierii datelor de bilanț este ilustrată cu exemplul numeric generat de sistemul alcătuit din două unități de separare conectate ca în figura 1. Fluxurile numeroate de la *1* la *5* conțin patru componenți. Se pot cere bilanțuri parțiale, pe una sau alta din coloane, se poate cere bilanțul general sau o combinație a acestora. Avîndu-se în vedere numerotarea adoptată, bilanțul pe prima unitate are structura descrisă de secvența +1, —1, —1, +1, 0, care arată că fluxurile *1* și *4* intră, fluxurile *2* și *3* ies și fluxul *5* nu traversează conturul bilanțului specificat. Dacă se cer bilanțurile pe fiecare coloană și bilanțul general, atunci structura acestora poate fi cuprinsă într-o matrice:

$$B_1 = \begin{bmatrix} 1 & -1 & -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (1)$$

Dr. ing. mat. GHEORGHE PANAITESCU, Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Rafinării — Ploiești.

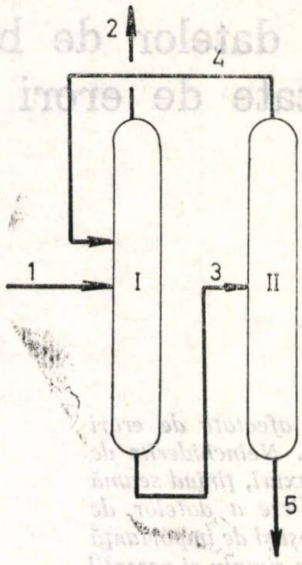


Fig. 1

în care fiecărui bilanț solicitat i se rezervă o linie. Această prezentare structurală a bilanțurilor este orientată spre sistemele de prelucrare automată a datelor și permite punerea în evidență a unui sistem de bilanțuri independente, ceea ce este foarte important pentru reconcilierea propriu-zisă. Se observă, de pildă, că bilanțul ultim este un rezultat natural al primelor două, fapt concretizat în matricea B_1 prin aceea că linia ultimă este o combinație liniară a primelor două. Pentru reconciliere, se reține întotdeauna un sistem de bilanțuri independente, în cazul în discuție oricare două din cele trei cerute.

Într-o notație cu doi indici, primul pentru flux, al doilea pentru component, primele două bilanțuri pentru componentul j se scriu:

$$\begin{aligned} d_{1j} - d_{2j} - d_{3j} + d_{4j} &= e_{1j} \\ d_{3j} - d_{4j} - d_{5j} &= e_{2j} \end{aligned} \tag{2}$$

cu e_{kj}, în general nenule, reprezentînd neînchiderile de bilanț pentru $k = 1, 2$ care numerotează bilanțurile independente luate în considerare. Debitele d_{ij} sînt afectate de anumite erori experimentale măsurate de dispersiile σ_{ij}^2. Este natural ca repartizarea neînchiderilor de bilanț e_{kj} prin aplicarea corecțiilor δ_{ij} să fie corelată cu aceste erori: corecții mai mari pentru debitele afectate de erori mai mari, corecții mai mici pentru cele mai puțin afectate. Această formulare calitativă se realizează cantitativ rezolvînd problema:

$$\min_{\delta_j} \left\{ \delta_j' \, w_j^{-1} \, \delta_j \right\} \tag{3}$$

în condițiile:

$$\begin{aligned} (d_{1j} + \delta_{1j}) - (d_{2j} + \delta_{2j}) - (d_{3j} + \delta_{3j}) + (d_{4j} + \delta_{4j}) &= 0 \\ (d_{3j} + \delta_{3j}) - (d_{4j} + \delta_{4j}) - (d_{5j} + \delta_{5j}) &= 0 \end{aligned} \tag{4}$$

în care s-au notat cu $\delta_j' = (\delta_{1j}, \delta_{2j}, \delta_{3j}, \delta_{4j}, \delta_{5j})$ vectorul corecțiilor pentru debitele componentului j și cu w_j^{-1} inversa matricei covariațiilor vectorului d_j al debitelor provenite din determinări experimentale [2, 3].

Cunoașterea matricei covariațiilor, în general dificilă, pare a fi hotărîtoare pentru rezolvarea corectă a problemei. Dacă elementele diagonale ale acestei matrici pot fi deduse relativ ușor, prin observarea dispersiilor în regim staționar înregistrate de valorile debitelor și de analizele asociate, celelalte elemente necesită un studiu mai atent, din cauza valorilor lor mici, în apropierea limitei semnificativ-nesemnificativ. De cele mai multe ori, în lipsa unei definiri complete a erorilor și a corelațiilor dintre ele, se recurge la definiri parțiale. De pildă, ipoteza independenței părților fluctuante ale debitelor d_{ij} de indice i diferit dă rezultate bune în majoritatea cazurilor și a fost acceptată și în această lucrare. Existența unor corelații majore între debitele unor componenți diferiți este, de asemenea, discutabilă. Acestea sînt, în general, și mai puțin justificate decît precedentele, astfel încît bilanțurile pot fi tratate succesiv și independent pentru fiecare component.

Partea fluctuantă a datelor experimentale, zgomotul cum mai este denumită aceasta uneori, are două surse majore: imprecizia măsurătorilor de debite și a analizelor și fenomenele fluctuante proprii procesului. De aceea, în calculele de reconciliere nu trebuie avute în vedere numai precizia aparatelor de măsurare a debitelor și precizia realizată de laboratorul de analize. Dispersiile asociate erorilor menționate trebuie majorate mai mult sau mai puțin, după cum funcționarea instalației sau a unor părți din ea este mai mult sau mai puțin netedă. Clasa de precizie a aparatelor de debit permite o primă evaluare a abaterilor medii pătratice ale măsurătorilor respective; o precizie care afectează a treia sau a patra cifră semnificativă a concentrațiilor trebuie, de asemenea, luată în considerație ca orientare inițială. Debitele pe componenți se calculează ca produse de debite și concentrații:

$$d_{ij} = D_i x_{ij} \tag{5}$$

și au în consecință dispersii date de relația:

$$\sigma_{ij}^2 = \sigma_i^2 x_{ij}^2 + D_i^2 \sigma_{x_{ij}}^2 \tag{6}$$

Aceste dispersii majorate în funcție de particularitățile unităților din care ies respectivele fluxuri constituie elementele diagonalei matricii covariațiilor. O măsură suplimentară este necesară în legătură cu concentrațiile. Admițînd legi de repartiție normale pentru fluctuațiile valorilor de concentrație introduse în bilanț, este știut că în intervalul simetric față de media teoretică și de întindere 6σ se grupează aproape totalitatea valorilor probabile ale unei variabile normal repartizate. Dacă se menține peste tot o abatere medie pătratică constantă, atunci în vecinătatea valorilor 0 și 1 devin probabile concentrații negative sau supraunitare, la fel de absurde. De aceea, în apropierea acestor valori se utilizează dispersia minimă dată de expresia:

$$\min \left\{ x_{ij}^2/a^2, \sigma_{x_{ij}}^2, (1 - x_{ij})^2/a^2 \right\} \tag{7}$$

cu $a \geqslant 3$.

Pentru coloanele din figura 1, după majorarea dispersiilor estimate direct din erorile măsurătorilor și analizelor, s-au obținut rezultatele din tabelul 1.

În detaliu, calculele încep cu evaluarea elementelor matricilor covariațiilor w_j ($j = 1, 2, 3, 4, 5$). În exemplul prezentat s-au admis pentru debitele celor cinci fluxuri abateri medii pătratice, respectiv, de 20, 20, 10, 10 și 10% din valorile măsurate, ceea ce indică o încredere mai mare în măsurătorile de debit pentru fluxurile 3, 4 și 5. Pentru concentrații s-a avut în vedere o abatere medie pătratică de 0,005 (0,5%) exceptînd cazurile cînd relația (7) duce la o valoare diferită, mai mică. Calculul este principial același pentru oricare din componenți. În continuare, se dau amănunte privind calculele de reconciliere pentru componentul 3, întrucît una dintre corecțiile aplicate datelor experimentale prezintă o particularitate ce va fi comentată mai jos. Trebuie observat că în oricare dintre fluxuri concentrațiile componentului 3 sînt atît de mici încît relația (7) modifică abatarea medie pătratică standard de 0,005. Se obține, respectiv, 0,00463; 0,00087; 0,00161; 0,00169 și 0,00429, adică o treime ($a=3$) din valorile concentrațiilor respective. Cu aceste elemente privind erorile experimentale, matricea covariațiilor este $w_3 = \text{diag}\ (1{,}209 \cdot 10^{-2}; 3{,}856 \cdot 10^{-4}; 2{,}731 \cdot 10^{-6}; 2{,}355 \cdot 10^{-6}; 2{,}793 \cdot 10^{-7})$. Urmează minimizarea funcției (3) în condițiile respectării restricțiilor (4). Pentru aceasta, ca și pentru celelalte calcule, s-a elaborat un program cu toate facilitățile de calcul și intrare-ieșire necesare. Corecțiile rezultate pentru compomentul 3 sînt grupate în vectorul $\delta_3' = (-0{,}2241; 0{,}0070; 0{,}0006; -0{,}0005; -0{,}0001)$ în unități de debit. În tabelul 1 sînt înscrise, întotdeauna în partea dreaptă, direct valorile corectate ale concentrațiilor și debitelor.

În situațiile în care nu există informațiile necesare completării diagonalei matricei covariațiilor, se poate recurge la o eroare procentuală unică, 5—10% din valoarea medie a debitului i din fiecare specie j. Repartizarea erorilor este în acest caz proporțională cu debitele medii. Trebuie observat că pentru debitele mici corecțiile δ_{ij} pot uneori să modifice drastic valorile experimentale. Dacă valorile corectate sînt considerate estimații ale mediilor debitelor respective, atunci operația de reconciliere ar trebui reluată cu noua eroare medie de 5—10% din mediile necunoscute pînă la prima corectare. Operația ar putea continua indefinit. Rezultate bune se pot obține luînd în calculul de reconciliere ultim dipersii reprezentînd media geometrică a 2—3 dispersii iterative calculate după rețeta erorii unice. Acest mod de a trata problema în cazul unor informații statistice foarte sărace este important pentru etapa următoare a verificării verosimilității corecțiilor δ_{ij}.

Corecțiile calculate după algoritmul prezentat în variante pot fi uneori exagerate. Este posibil ca printr-un examen rațional bazat pe experiența tehnologului să se pună în evidență acele corecții nejustificate tehnologic. Din punct de vedere statistico-matematic, corecțiile pot fi acceptate sau nu, trecîndu-le prin filtrul criteriilor de semnificație statistice. După cum s-a admis deja, procesele fluctuante care afectează datele de bilanț respectă legi de repartiție normale de medii nule și dispersii date. Corecțiile, complemente ale fluctuațiilor naturale, în mod necesar respectă legi de același tip. Pentru i, j particulari, variabila:

$$z_{ij} = \delta_{ij}/\sigma_{ij} \qquad (8)$$

urmează o lege de repartiție normală de medie nulă și dispersie 1. Admițînd un nivel de semnificație q, de pildă 5%, tabelele statistice furnizează o valoare z_q discriminatorie pentru corecțiile δ_{ij}: $|z_{ij}| > z_q$ semnalează o corecție inacceptabilă din punct de vedere statistico-matematic. Acesta este pasul care trebuie să premeargă orice analiză pe criterii tehnologice. Corecțiile „inacceptabile" sînt uneori acceptate într-o nouă viziune asupra procesului, sugerată tocmai de distincția dintre întîmplător și sistematic, generată de analiza statistică susținută prin valorile date de expresia (8). În exemplul din tabelul 1 corecțiile au fost în limite acceptabile prin prisma criteriului (8), cu o excepție marcată distinct. Excepția o constituie componentul 3 în fluxul 1, căruia i se aplică o corecție $\delta_{31} = -0{,}2241$ (în unități de debit). Valoarea z asociată este $z_{31} = 2{,}04$, abstracție făcînd de semn. Pentru nivelul de semnificație $q = 5\%$, tabelele indică o valoare $z_q = 1{,}96$. Compararea celor două valori z indică o corecție dincolo de limita statistico-matematic acceptabilă. Semnificația tehnologică a acestei abateri în bilanț rămîne a fi stabilită de tehnolog.

Tabelul 1

DATE DE BILANȚ BRUTE ȘI CORECTATE

Caracteristici	Fluxul 1		2		3		4		5	
Concentrații	98,000	99,462	99,610	99,564	97,390	97,016	98,900	98,992	81,998	82,392
	0,220	0,138	0,050	0,053	1,875	2,115	0,491	0,469	14,317	14,301
	1,390	0,298*	0,260	0,292	0,484	0,543	0,506	0,448	1,287	1,246
	0,390	0,102	0,080	0,090	0,251	0,326	0,103	0,092	2,398	2,061
Debite	20,358	19,771	19,375	19,653	0,983	0,987	0,870	0,869	0,118	0,117

* Valoarea z asociată corecției peste valoarea critică.

O revedere sintetică a algoritmului prezentat, într-un plan mai general, separă următoarele etape succesive:

a. În matricea structurală B_1 a bilanțurilor cerute se stabilește submatricea maximală B cu linii liniar independente. Algoritmii de stabilire a rangului unei matrici ușor modificați se potrivesc acestui scop.

b. Se estimează matricile de covariație pentru fiecare component, conform uneia sau alteia dintre procedurile propuse sau utilizînd alte modalități mai rafinate.

c. Se rezolvă problema (3) în condițiile (4). În notații matriciale, pentru fiecare component (indicele j a fost omis pentru simplificarea scrierii), sînt de reconciliat bilanțurile:

$$Bd = e \tag{9}$$

astfel încît să devină:

$$B(d + \delta) = 0 \tag{10}$$

Problema (3), (4) devine în cazul general:

$$\min_{\delta} \{\delta' w^{-1} \delta\}, \text{ în condițiile } B\delta = -e \tag{11}$$

ceea ce prin mijlocirea unor multiplicatori Lagrange sau prin orice altă metodă conduce la:

$$\delta = -wB'(BwB')^{-1} e \tag{12}$$

d. Se calculează, în final, valori z conform relației (8), care pot semnala eventualele corecții nejustificate în raport cu parametrii statistici admiși.

Cele prezentate s-au referit consecvent la unități în care speciile moleculare se conservă. Există, însă, unități, de pildă reactoarele chimice, în care speciile se modifică cantitativ și calitativ. Algoritmul de reconciliere prezentat se aplică și în aceste cazuri dacă unității respective i se atașează fluxuri suplimentare — fictive dintr-un anume punct de vedere —, care să aducă ceea ce se produce, care să transporte ceea ce se consumă în reactor. Parametrii acestor fluxuri sînt legați de anumite conversii stabilite experimental, care transmit o dată cu valorile medii și fluctuații inerente oricărei determinări experimentale. Urmărind regulile simple ale transmiterii erorilor, se pot estima parametrii statistici ai fluxurilor adăugate necesari la reconciliere.

Revenind asupra condiției „toate fluxurile determinate", aceasta poate fi în unele cazuri relaxată. De pildă, dacă unul din debitele fluxurilor care traversează un contur de bilanțare este necunoscut, valoarea lui se poate calcula din celelalte. Dispersia asociată se evaluează prin regula însumării pătratice a erorilor, așadar ca sumă a dispersiilor care afectează debitele fluxurilor care au servit la calcul.

Algoritmul de reconciliere propus poate fi aplicat, cel puțin parțial, și atunci cînd un flux este nedeterminat. Dacă acestuia i se asociază o valoare a debitului calculată din celelalte debite cunoscute și valori ale concentrațiilor cu totul orientative (de pildă toate egale), dacă se asociază dispersii arbitrare, de cîteva ori mai mari decît pentru fluxurile măsurate, operația de reconciliere completează valorile absente cu valori, de regulă, plauzibile. Experiența arată că rareori calculul trebuie reluat în condițiile unei noi orientări asupra concentrațiilor absente. Varianta cu eroare unică a algoritmului nu este aplicabilă în această situație. Problema corecțiilor aduse concentrațiilor cu totul ipotetice ale fiuxului nedeterminat trebuie tratată cu mai puțină severitate, deoarece în mod natural, din cauza erorilor mai mari acceptate, corecțiile vor fi aplicate cu precădere acestor concentrații.

Aceste aplicații, abateri de la aplicația-standard cînd toate fluxurile sînt determinate experimental, indică un plus de versatilitate a algoritmului prezentat, care este un instrument de incontestabilă utilitate în operațiile de bilanțare materială a instalațiilor petrochimice complexe.

Bibliografie

1. BADEA, L., „Modelarea bilanțurilor de materiale ale schemelor complexe", Ed. Tehnică, București, 1978, p. 13.
2. MAH, R. S., STANLEY, G. M. și DOWNING, D. M., Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 15, 1976, p. 175.
3. ROMAGNOLI, J. A. și STEPHANOPOULOS, G., „Classification of Operational Parameters and Rectification of Measurement Errors for Chemical Processes and Optimization", AIChE Annual Mtg., San Francisco, 1979.

Intrat în redacție: 8.IX.1987

brevete

PROCEDEU DE OBȚINERE A CITRATULUI MONOPOTASIC REACTIV

Brevet R.S.R. nr. 92496

Procedeul se desfășoară prin tratarea acidului citric cu un derivat alcalin de potasiu. Se adaugă acidul citric într-o soluție de hidroxid de potasiu 48—50% pînă la $pH = 3,7-4$, iar peste suspensia obținută, se adaugă un volum egal de metanol, pentru cristalizarea citratului monopotasic.

Avantajele procedeului constau în obținerea citratului monopotasic reactiv corespunzător calitativ și eliminarea consumului de energie pentru concentrarea soluției de sinteză.

Dosar nr. 119110
Data înregistrării: 11.06.85
Data publicării: 30.09.87
Int. Cl.[2]: CO7C59/265

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, București
Titular: Întreprinderea Chimică, Dudești.

ROMULUS-IOAN FILIP
VIORICA FILIP
ȘTEFAN CURCĂNEANU

Aciditatea gastrică în viziunea inginerului chimist

C.Z.: 615.73

Lucrarea prezintă o sinteză a datelor din literatură în domeniul patogenezei ulcerului gastric, în vederea găsirii unei noi direcții de diminuare a acidității gastrice de pe poziția inginerului chimist. Structura stomacului este interpretată analog cu structura unui reactor biologic supus procesului de eroziune determinat de prezența acidului clorhidric în sucul gastric. Se studiază reacțiile care intervin în fabricarea acidului clorhidric, sugerîndu-se faptul că reglarea metabolismului compușilor nutritivi ar putea constitui o nouă cale de diminuare a acidității gastrice.

The paper presents a synthesis of the literature data concerning the pathogenesis of the gastric ulcer studied from the chemical point of view in order to find new ways of reducing the gastric acidity. The structure of the stomach is studied as a biological reactor eroded by the hydrochloric acid in the gastric juice. The reactions determining the preparation of the hydrochloric acid are presented. The control of the metabolism of the nutrient agents may become a new means of reducing the gastric acidity.

Работа представляет собой синтез литературных данных в области патогенезиса язвы желудка, с целью найти новое направление понижения желудочной кислотности с позиции инженера химика. Структура желудка интерпретируется аналогично структуре биологического реактора, подвергаемого процессу эрозии, вызванной присутствием хлористого водорода в желудочном соке. Изучаются реакции которые способствуют образованию хлористого водорода и делается предположение, что регулирование метаболизма питательных веществ могло бы представлять собой новый путь понижения желудочной кислотности.

Cunoștințele actuale privind ulcerul gastric consideră că acesta este și rezultatul diminuării factorilor de protecție, în condițiile în care factorul principal de agresiune este acidul clorhidric. Afirmația lui Schwarz „unde nu este acid, nu este ulcer'' constituie și în prezent una dintre axiomele de bază care explică apariția ulcerului.

În lucrare se prezintă cunoștințele actuale în domeniul patogenezei ulcerului gastric, de pe poziția inginerului chimist, cu scopul de a se găsi noi direcții posibile de diminuare a acidității gastrice și, implicit, de vindecare a ulcerelor.

1. Stomacul – reactor biologic

Stomacul poate fi considerat un reactor biologic (R.B.), a cărui formă și structură sînt adaptate pentru desfășurarea unor procese fizico-chimice și mecanice specifice. Structural, R.B. se compune din mai multe zone (fig. 1): zona cardiei, zona fundică, corpul propriu-zis și zona antrului piloric. Suprafața interioară este tapetată cu trei rînduri de celule secretoare (c.s.): cardiale, fundice și pilorice. La rîndul lor celulele secretoare, fundice sînt de patru tipuri: zimogene, parietale, mucoase și endocrin-argentofile.

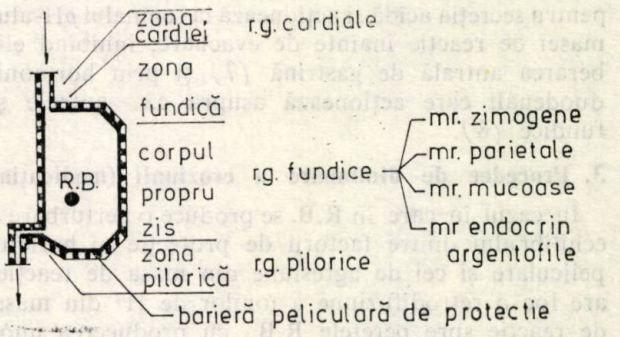


Fig. 1. Structura reactorului biologic.

În interior, R.B. este protejat anticoroziv de către o barieră peliculară de mucus, care aderă strîns pe suprafață.

Dr. ing. ROMULUS-IOAN FILIP și dr. ing. VIORICA FILIP, Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. ing. ȘTEFAN CURCĂNEANU, Centrul de Cercetări, Rîmnicu-Vîlcea.

Procesele fizico-mecanice care se desfăşoară în R.B. au rolul de a înmagazina, amesteca şi fluidifica materiile prime (alimentele), transformîndu-le într-o masă de reacţie de o anumită consistenţă şi viscozitate. Procesele biochimice (digestive) constau din transformările biochimice care au loc în masa de reacţie în contact cu sucul gastric care conţine mucus, enzime, apă şi diverşi electroliţi. Atît procesele fizico-mecanice, cît şi cele biochimice se desfăşoară la pH = 1,2—4,5.

2. Reglarea *p*H-ului masei de reacţie

Reglarea pH-ului masei de reacţie în domeniul prescris se realizează printr-un sistem complex de reglare şi control al secreţiei gastrice în trei faze (fig. 2): cefalică, gastrică şi intestinală.

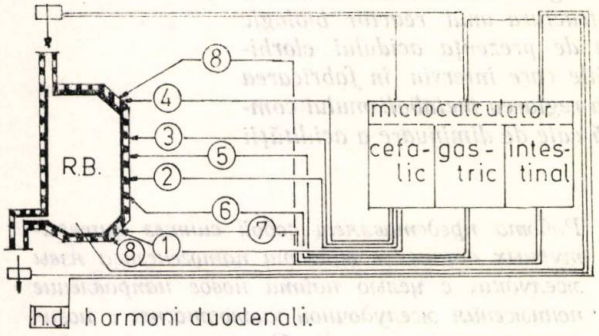


Fig. 2. Sistemul complex de reglare a pH-ului.

Faza cefalică, prin impuls vagal (nervul vag), sensibilizează zona antrală la contactul cu alimentele *(1)*, stimulează secreţia de gastrină *(2)*, acţionează asupra c.s. parietale *(3)* şi sensibilizează bariera fundică de protecţie la gastrină *(4)*.

Faza gastrică cuprinde sensibilizarea zonei antrale la contactul cu alimentele *(5)* şi inhibarea eliberării de gastrină prin feed-back, avînd ca semnal pH-ul masei de reacţie *(6)*.

Faza intestinală este în primul rînd inhibitoare pentru secreţia acidă şi acţionează la semnalul pH-ului masei de reacţie înainte de evacuare, inhibînd eliberarea antrală de gastrină *(7)* şi prin hormonii duodenali care acţionează asupra c.s. antrale şi fundice *(8)*.

3. Procedee de diminuare a eroziunii (medicaţia)

În cazul în care în R.B. se produce o perturbare a echilibrului dintre factorii de protecţie ai barierei peliculare şi cei de agresiune din masa de reacţie, are loc o retrodifuziune a ionilor de H^+ din masa de reacţie spre peretele R.B., cu producerea unor procese secundare de eroziune generală (gastrită), locală (ulcer), putînd merge pînă la perforarea completă a peretelui (nişa ulceroasă).

Procedeele actuale de diminuare a eroziunii se bazează, în principal, pe utilizarea unor inhibitori de eroziune (medicamente) cu acţiune asupra factorilor de agresiune şi/sau a celor de protecţie (fig. 3). În general, se realizează diminuarea retrodifuziunii ionilor de H^+ în condiţiile micşorării pH-ului masei de reacţie, inhibarea unor factori care favorizează formarea acidului clorhidric şi refacerea barierei peliculare, de protecţie.

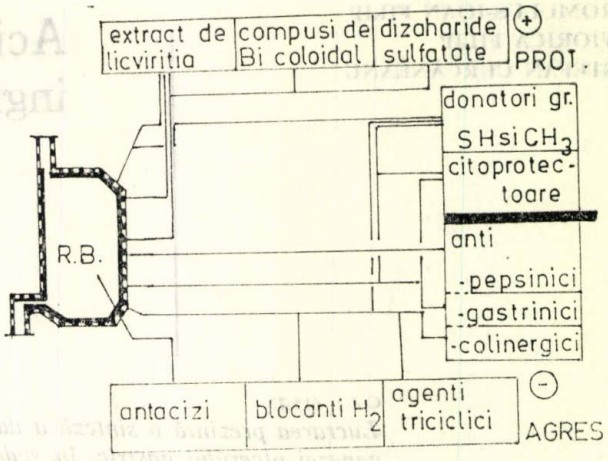


Fig. 3. Inhibitori.

4. Analiza critică a produselor de protecţie

Cunoscîndu-se mecanismul şi locul de intervenţie a inhibitorilor de eroziune, se poate aprecia că majoritatea acestora au o influenţă mai mult sau mai puţin negativă asupra sistemului complex de reglare a pH-ului masei de reacţie. Dacă se analizează numai diminuarea retrodifuziunii ionilor de H^+ prin crearea stării de hipo-aciditate, se constată o anulare aproape completă a fazei cefalice de reglare a pH-ului. Faza cefalică comandă creşterea acidităţii masei de reacţie, iar inhibitorii neutralizanţi diminuează aciditatea. În aceste condiţii, R.B. nu-şi mai îndeplineşte complet funcţia biochimică, dereglînd activitatea c.s. de pe flux.

Se consideră că restabilirea echilbrului factorilor de protecţie şi de agresiune, prin utilizarea inhibitorilor de eroziune, trebuie să se realizeze fără o perturbare directă a sistemului complex de reglare a pH-ului masei de reacţie.

5. O nouă cale posibilă de protecţie

În secreţia gastrică, acidul clorhidric este fabricat de c.s. parietale, care preiau ionii de H^+ din transformările metabolice, iar ionul de Cl^- din cloruri (fig. 4).

Sursa principală de ioni de H^+ o constituie reacţia de oxidare a compuşilor nutritivi (reacţia 2) cu formare de dioxid de carbon şi apă, reactanţi care, sub acţiunea anhidrazei carbonice, pot forma acidul carbonic (reacţia 3), iar aceasta, prin disociere, duce

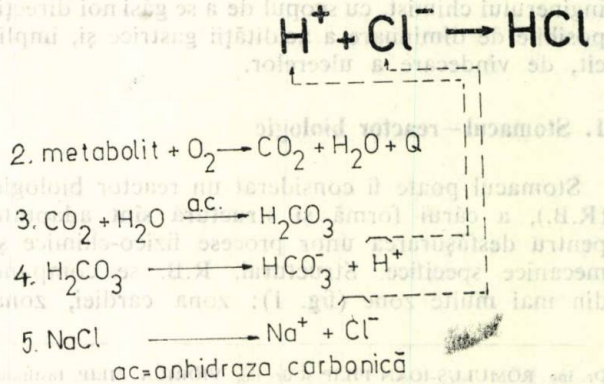


Fig. 4. Principalele reacţii de formare a acidului clorhidric.

la apariţia ionilor de H^+ şi a celor de HCO_3^- (reacţia 4). Cantitatea de acid clorhidric fabricat va depinde de cantitatea de ioni de H^+, care la rîndul ei depinde de cantitatea de metabolit oxidat conform reacţiei (2). Pentru a diminua cantitatea de acid clorhidric fabricat, trebuie diminuată cantitatea de ioni de H^+.

Dacă reacţia (2) se studiază mai în detaliu (fig. 5), se constată că dioxidul de carbon rezultă din ciclul acizilor tricarboxilici, iar apa din lanţul respirator. Diminuînd componenţii care se transformă în ciclul acizilor tricarboxilici, se diminuează cantitatea de reactanţi pentru reacţia (3), deci, implicit, şi cantitatea de ioni de H^+ formată prin reacţia (4).

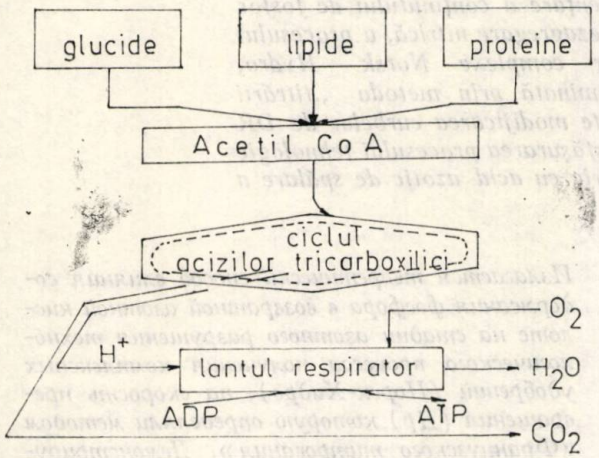


Fig. 5. Procese metabolice—schematizare.

Trebuie să se ia în considerare că metabolismul compuşilor nutritivi poate fi concretizat printr-un număr imens de reacţii enzimatice, organizate în căi metabolice complexe, care asigură fluxul intracelular de substanţe nutritive, fie spre degradarea completă la produşi catabolici finali, ca, de exemplu, CO_2 şi H_2O, cu apariţia de energie care se poate stoca în compuşi macroergici (fig. 6, *a*), fie spre sinteze de substanţe proprii organismului, care pot fi glicogen sau lipide (fig. 6, *b* şi *c*). Dacă orientarea proceselor metabolice se realizează în direcţia sintezei de substanţe necesare organismului, se poate considera că se diminuează cantitatea de ioni de H^+, deci se poate controla mecanismul de formare a acidului clorhidric şi, indirect, se reglează *p*H-ul masei de reacţie din R.B. Această cale de reglare a *p*H-ului, prin reglarea metabolismului, poate deveni o nouă cale posibilă de protecţie a R.B. care prezintă avantajul că nu se intervine direct asupra sistemului complex de reglare a *p*H-ului masei de reacţie, sub rezerva limitării sale stricte la nivelul metabolismului stomacului.

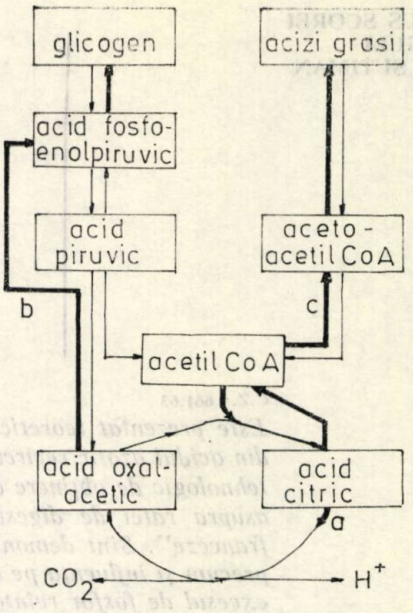


Fig. 6. Interconversii metabolice.

6. Concluzii

1. Lucrarea prezintă aspecte privind ulcerul gastric, în vederea găsirii unei noi direcţii de diminuare a aciditătii gastrice.

2. Se interpretează structura reactorului biologic (stomacului) şi modul în care se realizează reglarea *p*H-ului masei de reacţie, din punctul de vedere al ingineriei de proces.

3. Se consideră că variaţiile de *p*H-ale masei de reacţie determină desfăşurarea unor procese secundare de eroziune şi se studiază procedeele cunoscute de diminuare a eroziunii.

4. Prin studiul reacţiilor care intervin în fabricarea (producerea) acidului clorhidric, se propun căi posibile de diminuare a cantităţii de reactanţi care intervin în reacţie.

5. Se sugerează că reglarea metabolismului compuşilor nutritivi spre sinteză de substanţe care pot fi stocate în organism ar putea constitui o nouă cale de diminuare a aciditătii gastrice.

Bibliografie

1. BARON, J. H., Scand. J. Gastroent. Suppl., 6, 1970, p. 9.
2. BARON, J. H. şi LENNARD-JONES, J. E., British J. Hosp. Medicine, sept., 1971, p. 303.
3. PUŞCAŞ, I., „Probleme actuale şi concepţii noi în patologia gastro-intestinală", Ed. Medicală, Bucureşti, 1978.
4. BANCIU, T., Medicina internă, XXVII, nr. 1, 1975, p. 83.
5. DOBRESCU, G., „Histologie", 2, IMF-Iaşi, 1980.
6. BANCIU, I., „Fiziologie", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1977.
7. TEODORESCU-EXARCU, I., „Fiziologia şi fizio-patologia digestiei", Ed. Medicală, Bucureşti, 1982.
8. NEGOIŢĂ, C., VLAICU, R. şi DUMITRAŞCU, D., „Clinica Medicală", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1983.
9. MINCU, I. şi HÂNCU, N., „Bolile metabolice în practica medicală, 1, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1981.
10. CĂPĂLNA, S., TĂNĂSESCU, D. şi TRUŢIA, E., „Biochimia medicală". Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1980.
11. CUCUIANU, M., „Biochimie clinică", Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1977.
12. POPESCU, A. CRISTEA, E. şi ZAMFIRESCU-GHEORGHIU, M., „Biochimie medicală", Ed. Medicală, Bucureşti, 1980.

Intrat în redacţie: 24.XI.1987

ROMULUS SCOREI
LUCIA GUIA
DANIEL SUTIMAN

Explicitarea analitică a ratei de digestie la dezagregarea nitrică a rocilor fosfatice

C.Z.: 661.63

Este prezentat teoretic modul de influențare a conținutului de fosfor din acidul azotic recirculat la faza de dezagregare nitrică, a procesului tehnologic de obținere a îngrășămintelor complexe Norsk — Hydro, asupra ratei de digestie (DR) determinată prin metoda „titrării franceze". Sînt demonstrate și explicate modificarea curbelor de DR precum și influența pe care o are în desfășurarea procesului tehnologic excesul de fosfor reîntors la atacul nitric cu acid azotic de spălare a cristalelor de azotat de calciu.

The paper is a theoretical presentation of the influence of the phosphorus contained by the nitric acid recycled during the nitric decomposition stage of the Norsk-Hydro process of complex fertilizers manufacturing on the digestion rate (DR) determined by „French tritation". The modification of the DR curves is described. The influence of the phosphorus in excess on the washing of calcium nitrate with nitric acic is also presented.

Излагается теоретически способ влияния содержания фосфора в возвратной азотной кислоте на стадии азотного разрушения технологического процесса получения комплексных удобрений (Норск-Хидро), на скорость превращения (Др) которую определяли методом «Французского титрования». Демонстрируются и объясняются изменения кривых Др, а также вияние на ход технологического процесса избытка фосфора который возвращается на азотную атаку вместе с азотной кислотой от промывки кристаллов азотнокислого кальция.

Pentru conducerea fluxului tehnologic de obținere a nitrofosfaților după procedeul Norsk-Hydro, este necesară o metodă analitică de control al excesului de acid azotic în faza de după descompunere chimică cu acid azotic (58—60%) a rocii fosfatice calcinate [1]. Acest surplus de acid azotic, față de stoichiometria reacției chimice, este necesar pentru separarea azotatului de calciu în bune condiții.

Metoda analitică cunoscută sub denumirea de „titrarea franceză" (T.F.) de control al reacției de digestie se bazează pe titrarea cu NaOH 0,04 N a acidului azotic și a acidului fosforic în două etape, conform reacțiilor:

„Titrarea franceză"

$$HA + NaOH = NaA + H_2O$$
$$H_3PO_4 + NaOH = NaH_2PO_4 + H_2O \quad \text{Titrarea 1}$$

Indicator I: $pH = 4,3$

$$NaH_2PO_4 + AgNO_3 = Ag_3PO_4 + 2\,HNO_3 + NaNO_3$$
$$2\,HNO_3 + 2\,NaOH = 2\,NaNO_3 + 2\,H_2O \quad \text{Titrarea 2}$$

Indicator II: $pH = 4,3$

Pentru calculul ratei de digestie (*DR*) se notează cu *A* volumul de NaOH 0,04 N necesar titrării nr. 1 și cu *B* volumul de NaOH 0,04 N necesar titrării nr. 2.

Ing. ROMULUS SCOREI, ing. LUCIA GUIA și ing. DANIEL SUTIMAN, Combinatul Chimic — Craiova.

Prin definiție, rata de digestie (*DR*) este raportul dintre acidul azotic 100% total introdus în proces și cantitatea de rocă fosfatică (în tone):

$$DR = \frac{t\,HNO_3 \cdot 100\,\%}{t\ \text{rocă}} \qquad (1)$$

Descompunînd ecuația (1), ținînd cont de semnificația termenilor, se obține:

$$DR = \underbrace{\frac{t\,HNO_3 \cdot 100\,\%\ (\text{exces})}{t\ \text{rocă}}}_{(E)} + \underbrace{\frac{t\,HNO_3 \cdot 100\,\%\ (\text{consumat})}{t\ \text{rocă}}}_{(C)} \qquad (2)$$

Notînd cu (*E*) primul termen al ecuației (2), iar cu (*C*) al doilea termen al ecuației, în continuare se explicitează analitic expresia generală a *DR* din ecuația (1). Termenul (*C*), reprezentînd acidul azotic consumat stoichiometric, poate fi foarte bine aproximat pe baza reacției chimice dintre ionul de calciu conținut de roca fosfatică și acidul azotic. Celelalte elemente consumatoare de acid azotic (Fe, Al, Mg, V, Sr etc.) sînt neesențiale pentru stoichiometria reacției. Ca urmare, ținînd cont de reacția chimică:

$$Ca^{2+} + 2\,HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + 2\,H^+ \qquad (3)$$

termenul (C) se poate scrie sub forma:

$$C = \frac{\%\,Ca}{100} 3{,}145 \qquad (4)$$

Termenul (E), reprezentînd acidul azotic în exces rămas în sistem după descompunerea chimică a rocii fosfatice, se poate explicita prin intermediul metodei de titrare volumetrică denumită „titrare franceză" (T.F.).

Încă de la început se face menţiunea că licenţiatorul Norsk-Hydro a indica o formulă a DR bazată pe metoda T.F.:

$$DR = 2{,}034 \frac{\%\,P}{100}\left(\frac{2A}{B} - 1\right) + 3{,}145 \frac{\%\,Ca}{100} - 3{,}32 \frac{\%\,F}{100} \qquad (5)$$

în care:

% P este conţinutul în procente al fosforului din rocă;

% Ca — conţinutul în procente al calciului din rocă;

% F — conţinutul în procente al fluorului din rocă;

A, B — volumele de NaOH 0,04 N cu semnificaţia dată.

Licenţiatorul calculează cu formula (5) DR pentru patru tipuri de rocă, transformînd expresia DR în ecuaţia unei drepte ($y = mx + n$) pentru fiecare sort de rocă, astfel:

$$\begin{aligned} &\text{Roca de Kolla:} && DR = 0{,}70\ A/B + 0{,}70 \\ &\text{Roca de Maroc:} && DR = 0{,}64\ A/B + 0{,}79 \\ &\text{Roca de T.G.S.:} && DR = 0{,}61\ A/B + 0{,}76 \\ &\text{Roca de Israel:} && DR = 0{,}60\ A/B + 0{,}81 \end{aligned} \qquad (6)$$

În continuare, se vor arăta defecienţele metodei „T.F." de explicitare şi calculare a DR în condiţiile tehnologiei de fabricaţie a nitrofosfaţilor Norsk-Hydro şi necesitatea corectării formulei (5) indicată de metodă pentru aflarea cît mai exactă a ratei de digestie. Aşa cum se va arăta, formulele (6) sînt incomplete şi neadaptate condiţiilor fluxului tehnologic.

Practic, metoda analitică: „T.F." determină prin calcul termenul (E) al formulei (2), în urma titrării excesului de acid azotic, de acid fluorhidric şi de acid fosforic.

Utilizînd notaţiile:

a_1 = ml NaOH 0,04 N necesari titrării acidului azotic;

a_2 = ml NaOH 0,04 N necesari titrării acidului fluorhidric;

b_1 = ml NaOH 0,04 N necesari titrării unei trepte de ionizare a acidului fosforic rezultat în urma descompunerii chimice a rocii fosfatice;

b_2 = ml NaOH 0,04 N necesari titrării primei trepte de ionizare a acidului fosforic din recircularea acidului azotic de spălare a azotatului de calciu filtrat.

Astfel, se pot scrie ecuaţiile titrării nr. 1 şi nr. 2 ale metodei „T.F.":

$$A = a_1 + a_2 + b_1 + b_2 \qquad (7)$$

$$B = 2(b_1 + b_2) \qquad (8)$$

Plecînd de la ecuaţiile (7) şi (8) şi ţinînd cont de echivalenţa normalităţilor la titrarea unui acid cu o bază tare, rezultă:

$$\frac{1000\,X_1}{63} = 0{,}04\,a_1; \quad \frac{1000\,X_2}{19} = 0{,}04\,a_2 \qquad (9)$$

$$\frac{1000\,Y_1}{98} = 0{,}04\,b_1 \quad \frac{1000\,Y_2}{98} = 0{,}04\,b_2 \qquad (10)$$

unde s-au făcut notaţiile:

x_1 = cantitatea (g) HNO_3 100% din (proba alicotă) soluţia de la digestie echivalentă hidroxidului de sodiu folosit la titrare (a_1).

x_2 = cantitatea (g) F 100% din (proba alicotă) soluţia de la digestie echivalentă hidroxidului de sodiu folosit la titrare (a_2).

y_1 = cantitatea (g) H_3PO_4 100% din (proba alicotă) soluţia de la digestia echivalentă hidroxidului de sodiu folosit la titrare (b_1) — reprezentînd fosforul din rocă.

y_2 = cantitatea (g) H_3PO_4 100% din (proba alicotă) soluţia de la digestie echivalentă hidroxidului de sodiu folosit la titrare (b_2) — reprezentînd fosforul din acidul recirculat.

Din ecuaţiile (7) şi (8) rezultă ecuaţia:

$$a_1 + a_2 = \frac{B}{2}\left(\frac{2A}{B} - 1\right) \qquad (11)$$

Pentru ca prin transformări ulterioare să se poată explicita formula DR sub forma ecuaţiei unei drepte, trebuie să se înlocuiască în relaţia (11) termenul ($B/2$), (a_1 şi a_2) cu ajutorul reacţiilor (9) şi (10):

$$\frac{1000\,X_1}{63 \times 0{,}04} + \frac{1000\,X_2}{19 \times 0{,}04} = \frac{1000(Y_1 + Y_2)}{98 \times 0{,}04}\left(\frac{2A}{B} - 1\right) \qquad (12)$$

iar după simplificări şi explicitînd termenii (Y_1) şi (Y_2) în fosfor să se obţină:

$$x_1 = 2{,}034\,(p_1 + p_2)\left(\frac{2A}{B} - 1\right) - 3{,}32\,x_2 \qquad (13)$$

unde:

$$p_1 = \frac{31}{98} y_1$$

$$p_2 = \frac{31}{98} y_2$$

respectînd transformările acidului fosforic în fosfor cu aceeaşi semnificaţie de conţinut.

În condiţiile în care se raportează ecuaţia (13) la ecuaţiile (1) şi (2), prin explicitarea termenilor (E) şi (C), rezultă:

$$DR = 2{,}034 \frac{\%\,P}{100}\left(1 \times \frac{P_2}{P_1}\right)\left(\frac{2A}{B} - 1\right) + 3{,}145 \frac{\%\,Ca}{100} - 3{,}32 \frac{\%\,F}{100} \qquad (14)$$

Se observă că ecuaţia (14) diferă de ecuaţia DR indicată în licenţă prin termenul ($1 + P_2/P_1$), care poate fi explicitat ţinînd cont de concentraţia procentuală a fosforului din roca fosfatică (% P), concentraţia procentuală a fosforului din acidul

recirculat la digestie (P *a*), debitul masic de acid recirculat la digestie (*Q*) și debitul masic de rocă fosfatică supusă digestiei nitrice (*M*).

Cu aceste notații ecuația (14) devine:

$$DR = 2{,}034\,\frac{\%\,P}{100}\left(1+\frac{\%\,Pa\cdot Q}{\%\,P\cdot M}\right)\left(\frac{2A}{B}-1\right)+ \\ +\,3{,}145\,\frac{\%\,Ca}{100}-3{,}32\,\frac{\%\,F}{100} \qquad (15)$$

unde se notează:

$$X = 1+\frac{\%\,Pa}{\%\,P\cdot M}\cdot\frac{Q}{M} \qquad (16)$$

Termenul de corecție X dat de (16) are o semnificație deosebită pentru urmărirea și controlul analitic al descompunerii rocii fosfatice cu acid azotic.

În ecuația (16), orice variație a termenilor (% P*a*), (*Q*) și (*M*) determină o modificare mai mult sau mai puțin pregnantă a ratei de digestie și, implicit, a excesului de acid azotic.

În continuare se vor analiza implicațiile corecției cu termenul (*X*) asupra rației de digestie în condițiile bilanțului de materiale, conform licenței. De asemenea, vor fi studiate și eventualele deviații ale procesului tehnologic cu efecte majore asupra ratei de digestie și, implicit, inoportunitatea utilizării diagramelor Norsk-Hydro de calcul al *DR*.

În finalul lucrării va fi reprezentată posibilitatea folosirii unor diagrame de citire a *DR*, bazate pe metoda „T.F.", modificate corespunzător cu termenul *X*, pentru condițiile de fluctuații în regim staționar al procesului tehnologic și condiții optime de funcționare.

Valabilitatea formulei (15) a fost verificată și experimental pentru valori variabile ale mărimilor (% P*a*), (*Q*) și (*M*), confirmîndu-se și demonstrația teoretică prezentată (2).

Se consideră bilanțul de materiale pentru două tipuri de roci mai des folosite, roca de Maroc și roca de Israel.

Pentru roca de Maroc:

$\%\,Pa = 3{,}5\%$; $Q = 49$ t; $\%\,P = 15{,}7\%$; $M = 36$ t

Pentru roca de Israel:

$\%\,Pa = 3{,}5\%$; $Q = 59$ t; $\%\,P = 14{,}8\%$; $M = 41$ t

Calculînd factorul (*X*) rezultă:

$$X_{Maroc} = 1{,}32 \qquad (17)$$

$$X_{Israel} = 1{,}34 \qquad (18)$$

De asemenea, calculele pentru celelalte două tipuri de roci:

$$X_{Kolla} = 1{,}30 \qquad (19)$$

$$X_{TGS} = 1{,}33 \qquad (20)$$

În asemenea condiții, valoarea ratei de digestie exprimată sub forma ecuației unei drepte va fi:

$$\begin{aligned} &\text{Pentru roca de Kolla:} && DR = 0{,}90\,A/B + 0{,}60 \\ &\text{Pentru roca de Maroc:} && DR = 0{,}84\,A/B + 0{,}69 \\ &\text{Pentru roca de Israel:} && DR = 0{,}80\,A/B + 0{,}71 \\ &\text{Pentru roca T.G.S.:} && DR = 0{,}81\,A/B + 0{,}66 \end{aligned} \qquad (21)$$

Se observă o diferență semnificativă față de relațiile Norsk-Hydro (6). În primul rînd, panta dreptelor din ecuațiile (21) este mai mare decît a dreptelor date de ecuațiile (6) și folosind noțiuni de geometrie elementară se observă că toate relațiile Norsk-Hydro trebuie corectate cu valorile:

$$dy = 0{,}2\,A/B - 0{,}1 \qquad (22)$$

Această corecție este general valabilă în condițiile considerării bilanțului de materiale. Se observă că la valori ale raportului (A/B) subunitare, corecțiile sînt mai mici decît 0,1, dar pe măsură ce crește valoarea raportului (A/B) diferența *dy* crește liniar.

Factorul de corecție al formulei generale a *DR* (*X*), impune niște restricții tehnologice care, dacă nu sînt respectate, determină fluctuații de proces amplificabile la fazele următoare.

Foarte important devine în aceste condiții raportul Q/M, care în condițiile de exploatare tehnologică exprimă o fluctuație majoră, des întîlnită, determinată de alimentări neritmice cu materii prime și semifabricate sau de filtrabilitate redusă la faza de filtrare a azotatului de calciu.

Astfel, o creștere a raportului Q/M peste valoarea aproximativă de 1,4, valabilă pentru toate rocile fosfatice, crește și valoarea factorului de corecție corespunzător. În aceste condiții, utilizarea diagramelor Norsk-Hydro pentru controlul analitic al *DR* devine inoportună, valoarea indicată de analiză fiind foarte mică în comparație cu valoarea reală. Introducerea de acid azotic pentru corecția ratei de digestie astfel determinate devine un factor perturbator important; un exces mai mare de 20% HNO_3 față de stoichiometria reacției necesită atît consum energetic excesiv la faza de răcire, cît și o flexibilitate redusă în obținerea sorturilor.

Folosirea diagramelor modificate cu factorul *X* are avantajul apropierii valorii analizei de laborator de valoare reală a *DR* pentru fluctuații de proces. În plus, menținînd valoarea ratei de digestie între 1,45 și 1,55, din cauza pantei dreptei *DR* superioară cu 30% față de cea dată în licență, fluctuațiile de proces de la faza de filtrare CN sînt amortizate la faza de atac nitric destul de repede.

Concluzii

Utilizarea diagramelor modificate de citirea *DR* conform demonstrației susținută în lucrare este foarte necesară în contextul optimizării fazei de atac nitric pentru amortizarea unor fluctuații nedorite ale procesului la faza de filtrare CN.

Se impune o astfel de modificare a formulei *DR* față de formula dată în licență, mai ales că în condițiile optime de flux tehnologic la parametrii proiectați, cele două formule dau valori ale *DR* apropiate, însă la deviații de proces formula dată de licențiator (panta dreptei mult mai mică) devine, așa cum s-a demonstrat, inoportună.

Bibliografie

1. STRELZOFF, S., Chem. Eng., 75, nr. 15, 1968, p. 121.
2. SCOREI, R. și SCOREI, V., „A IX-a Sesiune de comunicări științifice", Rm. Vîlcea, 1983, p. 9.

Intrat în redacție: 7.VII.1987

MELANIA PĂSCUȚ
LUCREȚIA SCHMIDT

Coroziunea protecției cu email anorganic vitros în prezența acidului fluorhidric

C.Z.: 620. 197: 546. 161

Lucrarea prezintă rezultatele experimentale ale modului de atac al derivaților cu fluor asupra protecției oțelului cu email anorganic vitros. Sînt prezentate bazele teoretice și experimentale care au permis trasarea diagramelor de coroziune, diagrame a căror cunoaștere permite creșterea fiabilității aparaturii chimice emailate, în condiții concrete de exploatare.

The paper presents the experimental results of the attack with fluorine derivatives on the protection of the steel with hyaline inorganic enamel. The theoretical and experimental data which determined the plotting of the corrosion diagrams are presented. The diagrams contribute to the improvement of the fiability of the enameled chemical equipment under definite operating conditions.

В работе приводятся экспериментальные результаты по атаке фтороводержащих производных на защиту стали стеклообразной неорганической эмалью. Приводятся теоретические и экспериментальные основы которые позволили рисовать диаграммы коррозии. Знание этих диаграмм позволяет повышение надежности эмалированного химического оборудования в конкретных условиях эксплуатации.

Industria chimică modernă se caracterizează printr-o mare diversitate de medii de lucru, cu acțiune corosivă selectivă asupra materialelor de construcție.

Oțelul emailat este, în cele mai multe cazuri, singurul material de protecție care are o rezistență chimică corespunzătoare acțiunii acizilor minerali și organici, într-o gamă variată de concentrații și temperaturi.

Prin email anorganic vitros, se înțelege, în general, un compus vitros de natură anorganică, de preferință silicatică, capabil să adere perfect la metal în urma unui tratament termic, conferindu-i acestuia caracteristici importante de rezistență la coroziune și șoc termic.

Protecția cu email se încadrează în clasa de coroziune 0, cu o valoare pentru viteza de coroziune de sub 0,1 mm/an.

Suprafața emailată este netedă și lucioasă, cu o structură saturată, fiind din acest punct de vedere neadezivă, împiedicînd depunerea peliculelor aderente, asigurîndu-se astfel desfășurarea normală a reacțiilor chimice și de transfer termic. De asemenea, în comparație cu alte materiale, sticla oferă posibilitatea obținerii celei mai fine suprafețe, asigurînd astfel cea mai mică rezistență la fricțiune în cazul transportului de fluide și, din acest motiv, nu necesită operații complicate de curățire sau spălare.

O altă caracteristică importantă a suprafețelor emailate este neutralitatea lor chimică și biologică, protecția cu email protejînd reactanții și produsele de reacție contra oricăror impurificări și, în special, a impurificării prin contactul cu metalul.

În compoziția emailului anorganic vitros, ponderea o deține SiO_2, care se găsește în proporție de 65—75%, restul fiind reprezentat de oxizi alcalini, alcalino-teroși, oxizi de aderență și fondanți.

Coroziunea emailului în soluții acide se datorește în special hidrolizării silicaților alcalini, cu formarea de hidroxizi alcalini și silicagel:

$$Na_2SiO_3 + 2\,H_2O \rightleftharpoons NaOH + H_2SiO_3\,(H_2O + SiO_2)$$

$$NaOH + HCl \rightleftharpoons NaCl + H_2O$$

Atacul acid asupra hidroxizilor astfel formați duce la obținerea de săruri, de cele mai multe ori solubile, în timp ce silicagelul se depune pe suprafața emailată și formează un strat protector, care, în continuare, încetinește atacul (viteza de coroziune scade în timp).

Sub acțiunea soluțiilor alcaline, hidroliza silicaților alcalini din straturile superficiale ale emailurilor decurge în condiții identice cu reacțiile din mediul acid, cu deosebirea că stratul de silicagel format,

Ing. MELANIA PĂSCUȚ și ing. LUCREȚIA SCHMIDT, Centrul de Cercetări Protecții Anticorozive Lacuri și Vopsele—București. Punct de lucru: Întreprinderea de Utilaj Chimic —Făgăraș.

sub acțiunea soluțiilor alcaline este distrus prin trecerea în soluție.

$$H_2SiO_3 + 2\,NaOH \rightleftharpoons Na_2SiO_3 + 2\,H_2O$$

În aceste condiții, viteza de coroziune crește odată cu creșterea temperaturii și a concentrației soluțiilor alcaline.

Mecanismul de coroziune a emailului sub acțiunea apei se desfășoară astfel:

— în fază lichidă, mecanismul de coroziune este același ca în mediile acide;

— în picătura de apă condensată, datorită volumului ei foarte mic are loc o creștere a *p*H-ului (*p*H = 9), apa devine alcalină și, în continuare, coroziunea se desfășoară după mecanismul de coroziune în medii alcaline.

Caracteristicile de rezistență chimică a emailurilor fabricate la Întreprinderea de Utilaj Chimic — Făgăraș sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

Tip email	V_k (acid), mm/an	V_k (alcalii), mm/an	Șoc termic, °C
F 2312	0,03	1,2	150
C 2317	0,03	0,46	180
C 2318	0,04	0,70	220
A 54	0,09	0,20	200

Rezistența foarte bună a emailului, în special la atacul acizilor, se datorește prezenței în matrice a SiO_2 în proporție de 65—75%. Prezența acestui component arată că HF poate ataca un asemenea email vitros silicatic. De aceea, de regulă, în procese unde se prelucrează HF sau derivații acestuia, NU se utilizează protecția cu email.

În practică, în procesele industriale care se desfășoară în aparate emailate, reactanții pot conține urme de HF sau derivați ai HF. În această lucrare se studiază mecanismul de atac al HF asupra protecției cu email și dacă există limite inferioare sub care emailul poate suporta atacul cu fluor.

Soluția de HF, spre deosebire de HCl, este un acid relativ slab, deci puțin disociat. Pentru disociere în soluție, este valabilă legea acțiunii maselor [5]:

$$HF + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + F^-$$

$$K_S = \frac{[H_3O^+]\,[F^-]}{[HF]} = 10^{-3,14}$$

$$(T = 25°C)$$

Concentrația HF se calculează cu formula:

$$[HF] = \frac{[H_3O^+]\,[F^-]}{K_S} = \frac{[C\,H_3O^+]}{[K_S H_3O^+]}$$

în care:

C = concentrația totală în fluor.

Concentrația HF depinde foarte mult de *p*H. În domeniul acid $H_3O^+ \gg sK_S$ putîndu-se aprecia că: [HF] = concentrația totală de fluor C.

Ex.: $pH \leqslant 1$ [HF] > 0,99 C.

În domeniul alcalin, la creșterea *p*H-ului scade brusc cantitatea procentuală de HF raportată la cantitatea totală de fluor.

Ex. $pH \geqslant 6$ [HF] < 0,01 C.

Efectul de dizolvare a sticlei de către HF se bazează pe următoarea reacție:

$$SiO_2 + 6\,HF \rightleftharpoons H_2SiF_6 + 2\,H_2O$$

Restul de componenți din email trec, de asemenea, în fluoruri ușor solubile în apă:

$$Na_2SiO_3 + 6\,HF \rightleftharpoons Na_2SiF_6 + 3\,H_2O$$

Din relația *p*H-ului cu concentrația, se deduce că atacul emailului este mult mai puternic în domeniul acid decît în cel alcalin, în prezența HF.

Partea experimentală

Pentru a stabili condițiile de rezistență chimică la atacul HF asupra emailului, s-a efectuat un set de determinări privind:

— trasarea curbelor de coroziune a emailului C 2317, la acțiunea HCl impurificat cu HF în concentrații diferite; ca aportor de fluor s-a utilizat soluția de fluorură de sodiu în concentrație de 800 mg/l;

— trasarea curbelor de coroziune a emailului C 2317 la acțiunea HCl, cu conținut de NaF de 800 mg/l, în prezența inhibitorului de coroziune, care este SiO_2 liber.

S-au utilizat epruvete emailate standard cu suprafață constantă de 50 cm². Temperatura de lucru a fost de 80°C, iar metoda de determinare și aparatura conform STAS—10207/7-85. Aprecierea vitezei de coroziune s-a făcut prin calculul pierderii de masă.

Rezultatele determinărilor sînt prezentate în figurile 1—3.

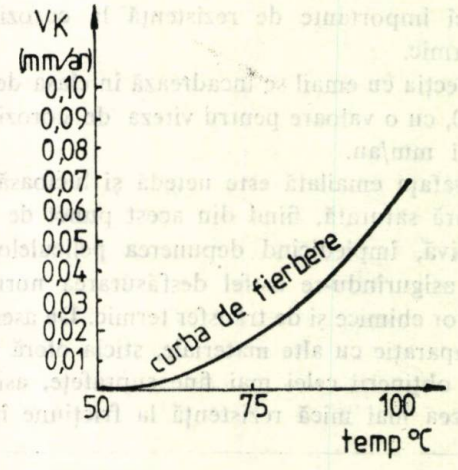


Fig. 1. Diagrama de coroziune a emailului C 2317 la HCl 20,4%, la temperatura de fierbere.

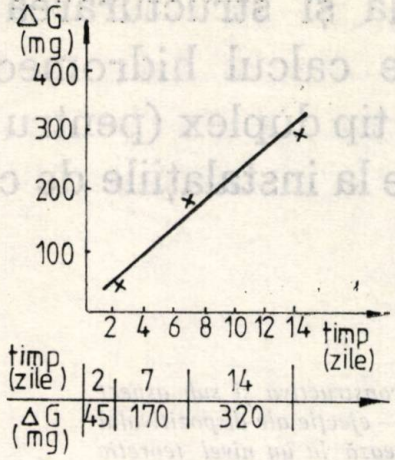


Fig. 2. Variația pierderii de masă ΔG a emailului C 2317 în urma atacului exercitat de HCl + NaF 800 mg/l la temperatura de 80°C.

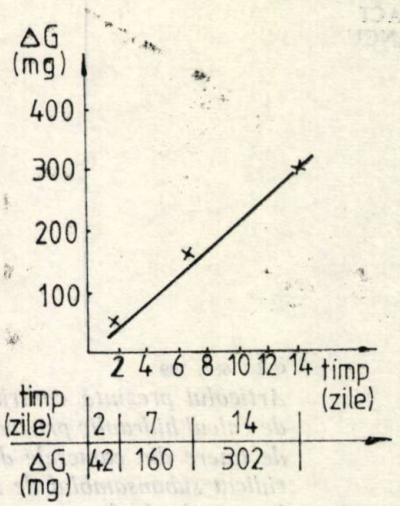


Fig. 3. Variația pierderii de masă ΔG a emailului C 2317 în urma atacului exercitat de HCl + NaF 800 mg/l cu adaos de inhibitor SiO_2 (aerosil) 100 mg/l.

Interpretarea rezultatelor

Se constată că viteza de coroziune a emailului C 2317, la acțiunea HCl cu urme de fluor este mult mai puternică în condițiile prezenței în masa de reacție a urmelor de fluor, pierderea în greutate ΔG (mg) fiind crescătoare, pe măsura creșterii timpului de expunere.

Prezența SiO_2 liber în mediul de reacție în cantitate de 100 mg/l inhibă atacul reactantului asupra protecției cu email.

Se va studia în continuare influența adaosurilor mărite de NaF (soluții de pînă la 1 800 mg/l) și posibilitatea inhibării acestui atac prin adaos crescător de SiO_2 liber.

În urma realizării acestor determinări, se va trasa o curbă de tip V_K — procent adaos SiO_2, care va permite exploatarea fără riscuri a utilajului tehnologic emailat.

Bibliografie

1. LORENZ, R., Coroziunea emailului chimic la acizi cu conținut de fluor, Rev. Werkstoffe und Korrosion, 4, 1982, p. 194.
2. DIETZEL, A. H., „Emaillierung", Ed. Springer Berlin—Heidelberg—New York, 1981.
3. PETZOLD, A., „Emailul", Ed. VEB Technik Berlin, 1965.
4. * * * DIN, 51157, 1967, p. 1, 2.
5. SUIRE, J., Silic. ind. 36, nr. 73, 1971, p. 101.

Intrat în redacție: 9.X.1987

brevete

PROCEDEU DE OBȚINERE A ACIDULUI 3-CLOR-4-ALILOXIFENILACETIC

Brevet R.S.R. nr. 92750

Invenția se referă la un procedeu de obținere a acidului 3-clor-4-aliloxilfenilacetic, prin hidroliza 3-clormetoxicianurii de benzil cu acid bromhidric, separarea acidului 3-clor-4-hidroxifenilacetic obținut și alilare, și constă în extracția acidului 3-clor-4-hidroxifenilacetic în acetonă. Reacția de alilare se efectuează la 40—42°C cu clorură de alil, în soluție alcoolică de hidroxid de sodiu.

Procedeul prezintă avantajul că se obțin randamente superioare.

Dosar nr. 120342
Data înregistrării: 11.10.85
Data publicării: 30.10.87
Int. Cl.[4]: CO7C-57/32

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, Cluj-Napoca
Titular: Întreprinderea de Medicamente „Terapia", Cluj-Napoca

PROCEDEU DE PREPARARE A HEXAACETILMANITOLULUI

Brevet R.S.R. nr. 92942

Reacția are loc prin acetilarea manitolului cu anhidridă acetică, în raport molar de 1:6,5—1:10, în prezență de catalizator clorură de zinc anhidrizată, în raport de 1:5—1:15, față de manitol, la temperatura de 50—95°C, urmată de diluare cu apă 1:1—1:4 și răcire la 4—12°C.

Procedeul, conform invenției, prezintă avantajul obținerii unor randamente superioare.

Dosar nr. 119874
Data înregistrării: 16.08.85
Data publicării: 30.11.87
Int. Cl.[4]: CO7C31/26

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, București
Titular: Întreprinderea de Medicamente—București.

ŞTEFAN TEODORESCU
EMIL TOCACI
RĂDIŢA IANCU

Construcţia şi structurarea unei metode de calcul hidromecanic al capului tip duplex (pentru foraj-ejecţie) de la instalaţiile de cocsare întîrziată

C.Z.: 662, 749

Articolul prezintă contribuţii la rezolvarea constructivă şi sub aspect de calcul hidraulic privind capetele de forare — ejecţie ale dispozitivului de tăiere din camerele de cocsare. Se analizează la un nivel teoretic ridicat subansamblul de secţionare–dirijare a fluidului de lucru folosit în etapele de forare mecanică şi dislocare prin ejecţie a cocsului. Se prezintă o aplicare concretă a metodologiilor de calcul propuse.

The paper deals with the hydraulic calculation and the design of a cutter grout hole head used in a coke unit. The paper analyses the units which cut off and control the fluid used for the mechanical drilling and injection displacement of coke. An example of the calculation methods described is given.

Статья содержит некоторый вклад в конструктивное решение головок бурения-эжекции режущего приспособления из камер коксования, с учетом гидравлического расчета. Анализируется на высоком теоретическом уровне узел разреза-направления рабочей жидкости, применяемой на этапах механического бурения и смещения эжекцией кокса. Дается пример конкретного применения предложенного метода расчета.

I. Analiza comparativă a capetelor de foraj-ejecţie de tipurile simplex şi duplex

Sistemele de forare-ejecţie clasice aflate în exploatare pînă în prezent în R. S. România sînt în totalitate de tipul simplex.

În cadrul unui proiect întocmit în R.S. România şi neexperimentat practic s-a propus pentru prima dată un sistem duplex.

În cadrul acestei teme, se prezintă o analiză funcţional-constructivă de componenţă şi de calcul hidraulic a principalului subansamblu din sistemul duplex, şi anume subansamblul de secţionare—dirijare a circuitului hidraulic, pentru cele două condiţii de lucru: asigurarea cu fluid pentru procesul de foraj la talpa sculei şi asigurarea cu fluid de la capul de tăiere, pentru ejecţie în cadrul operaţiei de tăiere hidraulică a cocsului.

1. *Analiza comparativă*

Analizînd comparativ cele două tipuri de capete de foraj-ejecţie, se pot evidenţia următoarele aspecte semnificative cu caracter tehnic şi economic:

1) la instalaţia clasică, operaţiile tehnologice de bază se execută în două subansambluri diferite. În acelaşi timp, la instalaţiile evoluate, ambele operaţii tehnologice de bază se execută cu un subansamblu unic (cuţit de forare—ejecţie);

2) la instalaţiile evoluate, operaţiile se execută teoretic în două treceri, fără operaţii de demontare şi remontare intermediare, în comparaţie cu tipul clasic, care între cele două etape presupune demontarea şi montarea unor subansambluri de lucru specializate;

3) la tipul evaluat, debitul de fluid necesar forajului este asigurat la o presiune strict necesară de lucru, avînd o valoare mai mică ($p = 12$ atm), şi numai operaţia de tăiere se execută la presiunea înaltă de 180 atm;

4) dezavantajul utilizării în cazul sistemului evaluat (duplex) a două agregate de presiune cu circuite de deservire parţial separate este numai aparent. Aceasta, deoarece instalaţia de cocsare întîrziată necesită şi este prevăzută chiar şi în construcţia clasică cu pompe de joasă presiune pentru răcire şi scurtarea duratei de îmbătrînire a masei de asfalt-cocs;

5) avantajul major pe care îl prezintă tipul de cuţit duplex-proiect perfecţionat, îl constituie reducerea consumului de energie pe unitatea de producţie, lucrînd în etapa de forare la presiune mică.

II. Prezentarea funcţional-constructivă a subansamblului de secţionare—dirijare a capului duplex

1. *Elemente descriptiv-funcţionale*

Cuţitul de tăiere necesită în ambele cazuri, de forare mecanică a găurii centrale, respectiv de tăiere hidraulică a masei de cocs pe întreaga secţiune, asigurarea unei faze fluide. În prima funcţie, de

Prof. dr. ing. ŞTEFAN TEODORESCU, conf. dr. ing. EMIL TOCACI şi stud. RĂDIŢA IANCU, Institutul de Petrol şi Gaze — Ploieşti.

forare a găurii centrale, faza fluidă este necesară în limita suprafeței tălpii găurii și asigurînd posibilitatea îndepărtării cocsului dizlocat rezultat la forarea mecanică.

În partea a doua, fluidul debitat prin duzele capului de tăiere—ejecție realizează tăierea masei de cocs pe întreaga secțiune a camerei.

Pentru realizarea primei etape este necesar ca fluidul să aibă următoarele caracteristici $p_1 = 12$ atm, $Q_1 = 100$ m³/h.

Pentru etapa a doua, fluidul trebuie să fie asigurat la următorii parametri: $p_2 = 180$ atm, $Q_2 = 250$ m³/h.

În conformitate cu conceptul evoluat al noului sistem, ambele subetape de lucru trebuie realizate cu același cap de tăiere – ejecție, fără a necesita demontări și remontări ale capului, trecerea de la prima la a doua etapă urmînd a se executa automat, conectînd intrarea capului la cele două agregate de presiune, iar ieșirea spre sapa de forare mecanică (pentru prima etapă) consecutiv pentru duzele de ejecție pentru cea de-a doua subetapă. Cu referire la notațiile din figura 1, în care sînt reprezentate numai simbolizările cifrico-literare pentru reperele incluse în subansamblul secționare—dirijare și care este explicată în cele ce urmează: În condițiile de forare mecanică a găurii centrale, capul de tăiere asigură conectarea între pompa de joasă presiune și sapa de lucru nesimbolizată în figura 1. Apa de forare este adusă sub joasă presiune prin intermediul găurilor din garnitura de forare și debușează în interiorul camerei superioare *2a* în condițiile în care orificiile radiale *2e* sînt obturate.

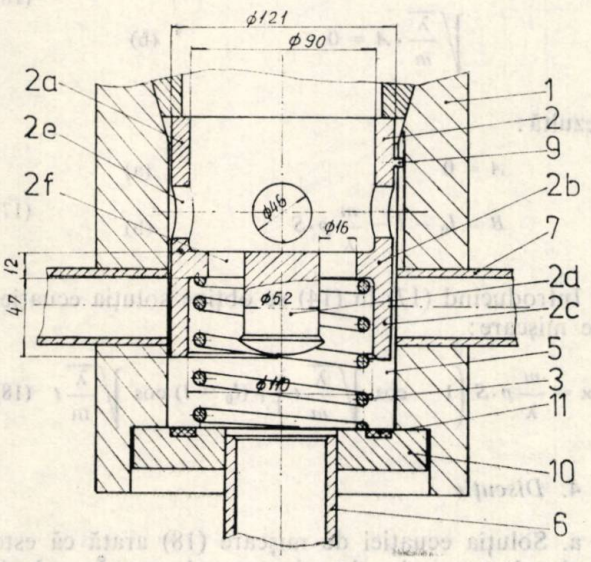


Fig. 1

Fluidul se deplasează în continuare prin orificiile *2f*, practicate în placa mediană a camerei *2b*, și ajunge în orificiul *2c*, de unde, în continuare prin intermediul orificiilor 5 și *6*, și dirijează la sapă.

În condiții de ejecție—tăiere, fluidul sub presiune este introdus prin garnitura de foraj în spațiul camerei superioare *2a*. Forța hidraulică învinge tensiunea arcului, imprimînd pistonului o mișcare de deplasare în jos. Astfel, se obturează orificiul *2f* (se întrerupe circuitul spre sapa de forare) și orificiile *2e* sînt puse în comunicare cu conductele de conectarea duzelor *7*. Debitul de dejecție împărțit la $Q_2/4$ este dirijat prin cele patru țevi *7* spre duzele de tăiere.

2. *Elemente de componență organologică*

După cum rezultă din schița din figura 1, subansamblul de secționare—dirijare al debitelor (de umectare la forare și ejecție la tăiere) se compune din următoarele repere fizice, folosite pentru descrierea constructiv-funcțională: corpul *1*, pistonul *2*, arcul *3*, stiftul de ghidare *9*, placa de fund *10*, inelul limitator *11*.

III. Structura unei metode de calcul hidraulic—mecanic al capului duplex pentru foraj — extracție

1. *Precizări de principiu*

Calculul hidraulico-pneumatic se face ținînd seamă de următoarele ipoteze și precizări:

a) sistemul de secționare—dirijare a fluidului trebuie să asigure satisfacerea celor două regimuri de lucru:

— în condiții de foraj: $p_1 = 12$ atm; $Q_1 = 100$ m³/h;

— în condiții de tăiere: $p_2 = 180$ atm; $Q_2 = 250$ m³/h;

b) Pentru satisfacerea servituților de la punctul a) trebuie ca elementul elastic să aibă o caracteristică elastică cît mai extinsă. Pentru a satisface ambele cerințe s-a recurs la un sistem de două arcuri (unul dintre ele avînd o caracteristică elastică de 2,5—3 ori mai mare decît celălalt);

c) pentru a permite funcționarea, trebuie ca în condiții de ejecție prin deplasare pistonul să nu obtureze orificiile de alimentare ale capului de ejecție;

d) de asemenea, în condiții de foraj, pistonul nu trebuie să obtureze orificiul central al circuitului de spălare la talpa sapei;

e) pentru satisfacerea condițiilor e) și d), sistemul elastic trebuie să satisfacă cifric (valoric) două inegalități care definesc funcționarea corectă și optimă din punct de vedere economic;

f) interpretarea calculelor care definesc un regim de funcționare stabil se face ținînd seamă de acțiunea inelului limitator asupra sistemului elastic; inelul limitator trebuie să se situeze deasupra axei de simetrie a oscilațiilor;

g) aceste precizări contribuie la înțelegerea calculelor ulterioare.

2. *Schema solicitărilor*

Forțele ce acționează asupra subansamblului de secționare—dirijare a debitelor sînt:

a) forța de presiune exercitată de către lichidul de lucru:

$$F_p = p \cdot S \qquad (1)$$

unde:

p este presiunea lichidului de lucru;
S — aria suprafeței pe care acționează această presiune.

b) forța elastică a arcului:

$$F_e = -\lambda \cdot x \tag{2}$$

în care λ este constanta elastică a arcului. În cazul de față forța elastică este dată de ansamblul celor două arcuri lucrînd în paralel:

$$\lambda = \lambda_1 + \lambda_2 \tag{3}$$

λ_1, λ_2 sînt constantele elastice ale celor două arcuri:

$$\lambda_1 = \frac{G \cdot d_1^4}{64 \cdot n_1 \cdot R_1^3} \tag{4}$$

$$\lambda_2 = \frac{G \cdot d_2^4}{64 \cdot n_2 \cdot R_2^3} \tag{5}$$

unde:

G este modulul de elasticitate transversal al materialului arcului;
d — diametrul sîrmei arcului;
n — numărul de spire;
R — raza medie a arcului.

3. *Stabilirea legii de mișcare a organului de lucru*

Se aplică subansamblului de secționare—dirijare a debitelor, ecuația de echilibru din mecanica elastică, definită de relația:

$$m\ddot{x} = F_e + F_p \tag{6}$$

relația în care se introduc expresiile forțelor (1) și (2):

$$m\ddot{x} = -\lambda x + pS \tag{7}$$

Relația diferențială (7) reprezintă ecuația legii de mișcare. Soluția acestei ecuații este:

$$x = x_{om} + x_{neo} \tag{8}$$

unde:

x_{om} este soluția ecuației omogene;
x_{neo} — soluția particulară a ecuației complete.

Ecuația omogenă este:

$$\ddot{x} + \frac{\lambda}{m} x = 0 \tag{9}$$

și are ecuația caracteristică:

$$\alpha^2 + \frac{\lambda}{m} = 0 \tag{10}$$

Rezultă că soluția ecuației omogene este de tipul:

$$X_{om} = A \sin \sqrt{\frac{\lambda}{m}}\, t + B \cos \sqrt{\frac{\lambda}{m}}\, t \tag{11}$$

unde A, B sînt constante de integrare.

În conformitate cu teorema din „Analiza matematică": „Dacă într-o ecuație diferențială partea omogenă este un polinom de grad m, partea neomogenă a soluției este un polinom de același grad", rezultă:

$$x_{neo} = K \quad K \in R \tag{12}$$

Întocmind (12) în ecuația (7), se determină constanta K:

$$\frac{\lambda}{m} \cdot K = pS \tag{a}$$

$$K = \frac{m}{\lambda} \cdot pS \tag{b} \tag{13}$$

Ținînd seamă de (12), (13 b) și (11), soluția ecuației devine:

$$x = A \sin \sqrt{\frac{\lambda}{m}}\, t + B \cos \sqrt{\frac{\lambda}{m}}\, t + \frac{m}{\lambda} pS \tag{14}$$

Determinarea constantelor A și B se face folosind valorile la limită. Se obține pentru $t = 0$:

$$x = l_0 - l \tag{15}$$

$$\dot{x} = 0$$

unde:

l_0 este lungimea liberă a arcului;
l — lungimea arcului la montaj;

$$B + \frac{m}{\lambda} p \cdot S = l_0 - l \tag{a}$$

$$\dot{x} = \sqrt{\frac{\lambda}{m}} \left(A \cos \sqrt{\frac{\lambda}{m}}\, t - B \sin \sqrt{\frac{\lambda}{m}}\, t \right) \tag{16}$$

$$\sqrt{\frac{\lambda}{m}} \cdot A = 0 \tag{b}$$

rezultă:

$$A = 0 \tag{a}$$

$$B = l_0 - l - \frac{m}{\lambda} p \cdot S \tag{b} \tag{17}$$

Introducînd (17) în (14) se obține soluția ecuației de mișcare:

$$x = \frac{m}{\lambda} p \cdot S \left(1 - \cos \sqrt{\frac{\lambda}{m}}\, t \right) + (l_0 - l) \cos \sqrt{\frac{\lambda}{m}}\, t \tag{18}$$

4. *Discuție*

a. Soluția ecuației de mișcare (18) arată că este vorba de un regim de mișcare pulsator. În calcul, însă, s-a considerat arcul liber, neglijîndu-se existența inelului limitator 11. Ținînd seamă de aceasta, se poate obține un regim cu închidere directă a circuitului de joasă presiune atunci cînd centrul de oscilații ale arcului se găsește sub cota inelului care îi limitează mișcarea.

Matematic, această condiție presupune ca la echilibru ($Fp_2 = Fe$) să fie satisfăcută inegalitatea:

$$x > l \tag{19}$$

condiția de echilibru este:

$$p_2 \cdot S = \lambda x \quad \text{(a)}$$
$$x = \frac{p_2 \cdot S}{\lambda} \quad \text{(b)} \qquad (20)$$

Ținînd cont de relația (20), relația (19) devine:

$$\frac{p_2 S}{\lambda} > l \qquad (21)$$

Rezultă că se poate verifica condiția (21) calculînd constanta elastică a sistemului format din cele două arcuri în paralel ce trebuie să satisfacă inegalitatea:

$$\lambda < \frac{p_2 \cdot S}{l} \qquad (22)$$

unde:

p_2 este presiunea în etapa a doua de tăiere a cocsului.

b. Pentru ca în prima etapă, de forare a găurii centrale, curgerea să aibă loc fără pierderi de debit prin duzele laterale 7, trebuie satisfăcută relația:

$$x \leqslant l_0 - l \qquad (23)$$

condiția de echilibru este:

$$p_1 S = \lambda x \quad \text{(a)} \qquad (24)$$
$$x = \frac{p_1 \cdot S}{\lambda} \quad \text{(b)}$$

Ținînd cont de (24 b), (23) devine:

$$\frac{p_1 \cdot S}{\lambda} \leqslant l_0 - l \qquad (25)$$

Rezultă, pentru constanta elastică a sistemului format din cele două arcuri lucrînd în paralel, condiția:

$$\lambda \geqslant \frac{p_1 \cdot S}{l_0 - l} \qquad (26)$$

5. *Aplicație numerică*

Considerînd valori date pentru notațiile indicate în figura 1, rezultă pentru cazul analizat:

a. Se verifică condiția (22)

Conform (3), (4), (5), rezultă:

$$\lambda = \frac{8{,}5 \cdot 10^{10} \cdot (8 \cdot 10^{-3})^4}{64 \cdot 5 \cdot (49 \cdot 10^{-3})^3} + \frac{8{,}5 \cdot 10^{10} \cdot (10 \cdot 10^{-3})^4}{64 \cdot 4{,}5 \cdot (48 \cdot 10^{-3})^3} =$$
$$= 35\,935 \text{ N/m}$$
$$35\,935 < \frac{180 \cdot 10^5 \cdot 2676{,}63 \cdot 10^{-6}}{99 \cdot 10^{-3}} = 486\,660$$

unde S s-a calculat ținînd cont de cotele din proiect:

$$S = \frac{\pi}{4}(90^2 - 86^2) + \frac{\pi}{4} \cdot 52^2 = 2676{,}63 \text{ mm}^2 =$$
$$= 2676{,}63 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2.$$

b. Se verifică condiția (26):

$$35\,935 \geqslant \frac{12 \cdot 10^5 \cdot 2676{,}63 \cdot 10^{-6}}{(199 - 99) \cdot 10^{-3}} = 32\,119{,}56.$$

IV. Concluzii

Rezultă, deci, că pentru elementele dimensionale alese sînt satisfăcute condițiile funcționării cu închidere directă în etapa a doua și fără pierderi în prima etapă, deci ale funcționării optime din punct de vedere economic.

Intrat în redacție: 23.X.1987

brevete

COMPOZIȚIE TANANTĂ

Brevet R.S.R. nr. 91784

Invenția se referă la o compoziție tanantă, utilizabilă în industria pielăriei, pe bază de tananți amfoteri.

Compoziția este constituită din tananți amfoteri rezultați prin condensarea fenolului cu aldehidă formică și dietanolamină, urmată de neutralizare cu acid acetic, precum și din polioli aleși dintre dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol și glicerină, raportul în greutate dintre cei doi constituenți fiind de 95,8—97,2:4,2—2,8.

Compoziția tanantă, utilizabilă la tanare și retanare prezintă avantajul că își menține viscozitatea în timp.

Dosar nr. 117570
Data înregistrării: 08.02.85
Data publicării: 30.05.87
Int. Cl²: CO8G8/041; C14C3/06
Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice, București
Titular: Întreprinderea de Săpun, „Stela", București

LIVIU ONICIU

Deschideri ale tehnologiei electrochimice spre secolul al XXI-lea

Progresele înregistrate în cadrul unei științe se pot aprecia făcîndu-se bilanțul unor evenimente semnificative de-a lungul unor intervale de timp date. Dar, unitatea de măsură temporală trebuie judicios dimensionată, pentru ca transformările să fie evidente. Astfel, o unitate de timp prea lungă va face indistincte modificările, pe cînd alta, prea scurtă, va crea iluzia unor extrapolări ale prezentului; se pare că durata medie a unei generații (~ 30 de ani) ar fi cea mai potrivită [1]. Ea reprezintă și media timpului necesar pentru ca o *idee* să devină *realitate*.

În cele ce urmează autorul se va referi, exclusiv, la „Electrochimie" și la cîteva tehnologii derivate dintr-însa. Electrochimia este știință de graniță, al cărei conținut depășește cu mult știința transformării substanțelor și pe cea a cîmpului electric. Electrochimia cunoaște o evoluție proprie și se bucură de privilegiile științelor la interfață. Ea reprezintă, printre altele, știința transformării energiei electrice în energie chimică și reciproc, la interfața electrodică solvatată.

Pînă acum aproximativ 3 decenii și jumătate, datorită lipsei de flux informativ între ea și celelalte științe, explicabilă prin absența unor interfețe capabile să vehiculeze și să valorifice informația, electrochimia s-a dezvoltat inegal și incomplet, iar implicarea ei în tehnologie a fost minoră. De pe la jumătatea secolului al XX-lea, însă, schimbul de informații se intensifică și, odată cu el, se produc mutații de mentalitate: din *potențiocentrică*, gîndirea electrochimică devine *galvanocentrică*. Cea dintîi, avînd conținut exclusiv termodinamic, de regim de echilibru, era incapabilă să explice comportarea interfeței electrodice în regim dinamic, unde valoarea intensității/densității de curent este decisivă pentru polarizarea interfeței la o valoare dată a potențialului; supratensiunea (mărime globală referitoare la electrozii pilei galvanice sau ai reactorului electrochimic) crește exponențial cu densitatea de curent și este indisolubil legată de regimul dinamic, tehnologic valoros.

În figura 1 sînt reproduse diversele surse de informație valorificate azi în electrochimie.

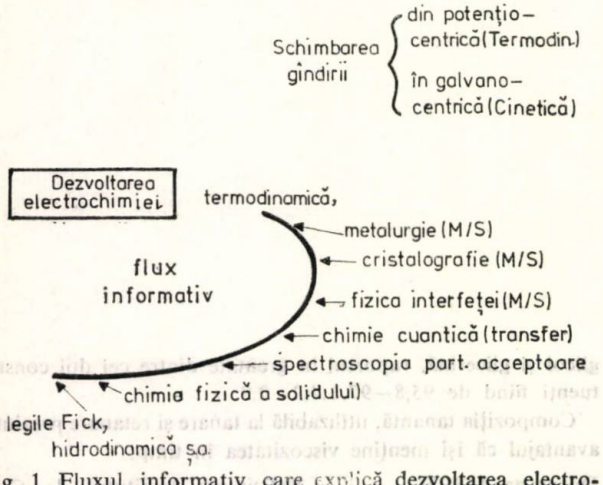


Fig. 1. Fluxul informativ care explică dezvoltarea electrochimiei; modificarea din gîndire potențiocentrică (caracter termodinamic) în gîndire galvanocentrică (cinetică).

Prof. dr. doc. LIVIU ONICIU, Universitatea din Cluj-Napoca. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Electrochimia în perioada contemporană și în perspectivă

Avîndu-se în vedere solicitările mereu mai mari și mai diversificate de materii prime pentru activitatea economică, se prevede, ca ineluctabilă, atingerea unui regim staționar (sau cvasistaționar), în care soarta oricărui material să fie *reciclarea*. Aspectul conservativ va fi dominant în etapa următoare, începînd chiar cu secolul al 21-lea; cealaltă alternativă, de consum neîntrerupt, ar fi dezastruoasă. Marile resurse care vor servi la producția de energie vor fi energia nucleară și energia solară, dar la microscară nu vor fi neglijate nici altele. Principalele trăsături caracteristice ale acestei etape vor fi:

— preocuparea permanentă pentru îmbunătățirea randamentului de conversie a energiei;

— elaborarea de noi materiale combustibile, capabile să asigure interfața cu energia solară și cu cea nucleară; hidrogenul ar putea fi unul din competitori, jucînd rolul de vector energetic în economia viitorului;

— conservarea metalelor și micșorarea efectelor datorate coroziunii;

— reciclarea materialelor; ele să nu fie considerate ca provenind exclusiv din minereuri, ci rezultînd și dintr-o etapă anterioară a unui proces ciclic de transformare avînd următoarea succesiune: producție — degradare — regenerare.

Electrochimia este și va fi puternic solicitată în aceste preocupări, și anume: conversia electrochimică a energiei este o filieră atrăgătoare, prin randamentul mare, prin posibilitatea valorificării unor substanțe noi, în special în pilele galvanice neconvenționale, prin efect poluant minim sau nul, și prin gama extrem de largă de puteri la care se pot construi convertizoarele electrochimice de putere [2]. Economia hidrogenului poate primi un sprijin extrem de prețios din partea electrochimiei, prin valorificare în pilele de combustie H_2—O_2, amplasate la locul utilizării directe a energiei electrice. Apoi, electrochimia constituie știință de bază în activitatea depusă pentru conservarea materialelor metalice (protecție anticorosivă), iar în ceea ce privește recuperarea, ea oferă potențialul de electrod ca unul din parametrii fundamentali ai efortului tehnologic de reciclare. Electrosinteza organică (și, în cadrul acesteia, soluții extrem de avantajoase și elegante de valorificare a CO_2) și cea anorganică, celelalte tehnologii electrochimice, aplicațiile biomedicale și altele oferă argumente ce ilustrează valoarea electrochimiei în contextul economic al secolului al XXI-lea. Referitor la unele direcții de tehnologie electrochimică, în mod concret la sintezele electrogenerative, la electroliza soluțiilor apoase de NaCl și la electrometalurgia aluminiului, se vor schița unele tendințe noi, atrăgătoare atît din punctul de vedere energetic și ecologic, cît și al consumului de materiale.

Sintezele electrogenerative *

Sintezele electroregenerative (ELGE) reprezintă procese în care, alături de producția de substanțe, se generează și energie. Printre primele sinteze electrogenerative, dacă nu chiar cea dintîi, se poate menționa reacția electromotric activă din pila de combustie H_2—O_2; ea produce energie electrică și, în paralel, apa, a cărei importanță nu trebuie argumentată pentru un ecosistem izolat (zone greu accesibile, nave spațiale ș.a.). Pornind de la aceste fapte, s-a lansat ideea de a se pro-

* Se va introduce pentru acest gen de sinteze denumirea de ELGE.

LIVIU ONICIU

Deschideri ale tehnologiei electrochimice spre secolul al XXI-lea

Progresele înregistrate în cadrul unei științe se pot aprecia făcîndu-se bilanțul unor evenimente semnificative de-a lungul unor intervale de timp date. Dar, unitatea de măsură temporală trebuie judicios dimensionată, pentru ca transformările să fie evidente. Astfel, o unitate de timp prea lungă va face indistincte modificările, pe cînd alta, prea scurtă, va crea iluzia unor extrapolări ale prezentului; se pare că durata medie a unei generații (~ 30 de ani) ar fi cea mai potrivită [1]. Ea reprezintă și media timpului necesar pentru ca o *idee* să devină *realitate*.

În cele ce urmează autorul se va referi, exclusiv, la „Electrochimie" și la cîteva tehnologii derivate dintr-însa. Electrochimia este știință de graniță, al cărei conținut depășește cu mult știința transformării substanțelor și pe cea a cîmpului electric. Electrochimia cunoaște o evoluție proprie și se bucură de privilegiile științelor la interfață. Ea reprezintă, printre altele, știința transformării energiei electrice în energie chimică și reciproc, la interfața electrodică solvatată.

Pînă acum aproximativ 3 decenii și jumătate, datorită lipsei de flux informativ între ea și celelalte științe, explicabilă prin absența unor interfețe capabile să vehiculeze și să valorifice informația, electrochimia s-a dezvoltat inegal și incomplet, iar implicarea ei în tehnologie a fost minoră. De pe la jumătatea secolului al XX-lea, însă, schimbul de informații se intensifică și, odată cu el, se produc mutații de mentalitate: din *potențiocentrică*, gîndirea electrochimică devine *galvanocentrică*. Cea dintîi, avînd conținut exclusiv termodinamic, de regim de echilibru, era incapabilă să explice comportarea interfeței electrodice în regim dinamic, unde valoarea intensității/densității de curent este decisivă pentru polarizarea interfeței la o valoare dată a potențialului; supratensiunea (mărime globală referitoare la electrozii pilei galvanice sau ai reactorului electrochimic) crește exponențial cu densitatea de curent și este indisolubil legată de regimul dinamic, tehnologic valoros.

În figura 1 sînt reproduse diversele surse de informație valorificate azi în electrochimie.

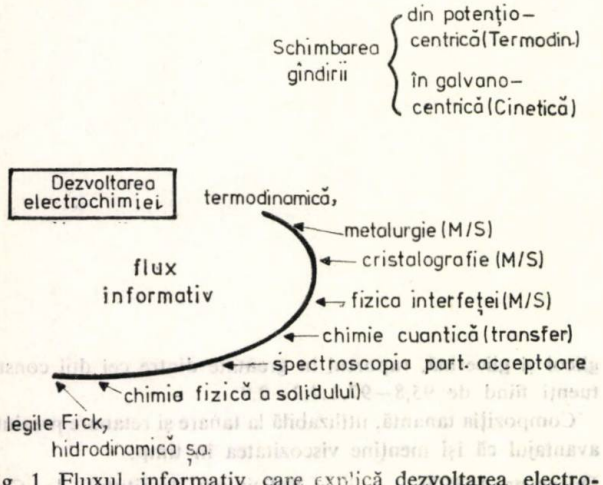


Fig. 1. Fluxul informativ care explică dezvoltarea electrochimiei; modificarea din gîndire potențiocentrică (caracter termodinamic) în gîndire galvanocentrică (cinetică).

Prof. dr. doc. LIVIU ONICIU, Universitatea din Cluj-Napoca. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Electrochimia în perioada contemporană și în perspectivă

Avîndu-se în vedere solicitările mereu mai mari și mai diversificate de materii prime pentru activitatea economică, se prevede, ca ineluctabilă, atingerea unui regim staționar (sau cvasistaționar), în care soarta oricărui material să fie *reciclarea*. Aspectul conservativ va fi dominant în etapa următoare, începînd chiar cu secolul al 21-lea; cealaltă alternativă, de consum neîntrerupt, ar fi dezastruoasă. Marile resurse care vor servi la producția de energie vor fi energia nucleară și energia solară, dar la microscară nu vor fi neglijate nici altele. Principalele trăsături caracteristice ale acestei etape vor fi:

— preocuparea permanentă pentru îmbunătățirea randamentului de conversie a energiei;

— elaborarea de noi materiale combustibile, capabile să asigure interfața cu energia solară și cu cea nucleară; hidrogenul ar putea fi unul din competitori, jucînd rolul de vector energetic în economia viitorului;

— conservarea metalelor și micșorarea efectelor datorate coroziunii;

— reciclarea materialelor; ele să nu fie considerate ca provenind exclusiv din minereuri, ci rezultînd și dintr-o etapă anterioară a unui proces ciclic de transformare avînd următoarea succesiune: producție — degradare — regenerare.

Electrochimia este și va fi puternic solicitată în aceste preocupări, și anume: conversia electrochimică a energiei este o filieră atrăgătoare, prin randamentul mare, prin posibilitatea valorificării unor substanțe noi, în special în pilele galvanice neconvenționale, prin efect poluant minim sau nul, și prin gama extrem de largă de puteri la care se pot construi convertizoarele electrochimice de putere [2]. Economia hidrogenului poate primi un sprijin extrem de prețios din partea electrochimiei, prin valorificare în pilele de combustie H_2—O_2, amplasate la locul utilizării directe a energiei electrice. Apoi, electrochimia constituie știință de bază în activitatea depusă pentru conservarea materialelor metalice (protecție anticorosivă), iar în ceea ce privește recuperarea, ea oferă potențialul de electrod ca unul din parametrii fundamentali ai efortului tehnologic de reciclare. Electrosinteza organică (și, în cadrul acesteia, soluții extrem de avantajoase și elegante de valorificare a CO_2) și cea anorganică, celelalte tehnologii electrochimice, aplicațiile biomedicale și altele oferă argumente ce ilustrează valoarea electrochimiei în contextul economic al secolului al XXI-lea. Referitor la unele direcții de tehnologie electrochimică, în mod concret la sintezele electrogenerative, la electroliza soluțiilor apoase de NaCl și la electrometalurgia aluminiului, se vor schița unele tendințe noi, atrăgătoare atît din punctul de vedere energetic și ecologic, cît și al consumului de materiale.

Sintezele electrogenerative *

Sintezele electroregenerative (ELGE) reprezintă procese în care, alături de producția de substanțe, se generează și energie. Printre primele sinteze electrogenerative, dacă nu chiar cea dintîi, se poate menționa reacția electromotric activă din pila de combustie H_2—O_2; ea produce energie electrică și, în paralel, apa, a cărei importanță nu trebuie argumentată pentru un ecosistem izolat (zone greu accesibile, nave spațiale ș.a.). Pornind de la aceste fapte, s-a lansat ideea de a se pro-

* Se va introduce pentru acest gen de sinteze denumirea de ELGE.

iecta reactoare electrochimice, în care să fie posibilă generarea paralelă a unor produşi de reacţie şi a energiei electrice. Se ştie că multe procese industriale sînt exoergice, căldura degajată nerecuperîndu-se, ba chiar cheltuindu-se bani şi energie pentru îndepărtarea ei. Construind în mod judicios reactorul, este posibilă recuperarea parţială a acestei energii; pe lîngă termodinamică şi cinetică favorabile, operarea proceselor ELGE implică gîndire şi proiectare asociate cu pilele de combustie. Separarea procesului anodic de cel catodic se impune pentru livrarea energiei electrice. Dar pe lîngă elemente comune pilelor de combustie, reactoarele utilizate în sintezele ELGE vor avea şi caracteristici de proiectare şi de operare specifice [3].

Figura 2 [3] reproduce o instalaţie experimentală care permite studierea hidrogenării ELGE a benzenului, însoţită de entalpia liberă standard, ΔH^0 de —49,3 kcal/mol. Procesele de la electrozi sînt:

la catod: $3H_2 \rightarrow 6H^+ + 6e^-$

la anod: $C_6H_6 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow C_6H_{12}$

sau, global: $C_6H_6 + 3H_2 \rightarrow C_6H_{12}$

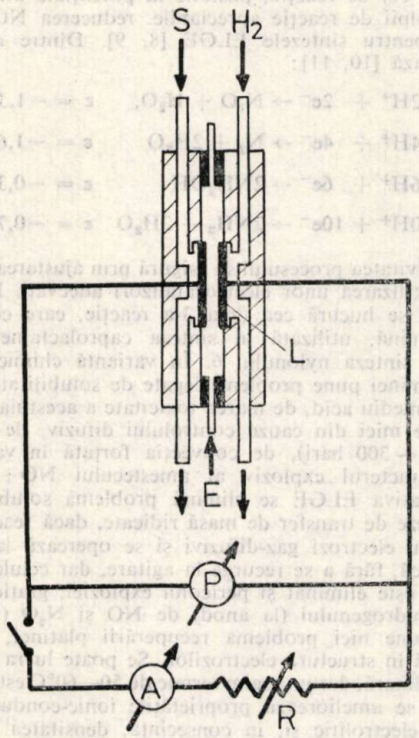


Fig. 2. Schiţa reactorului utilizat pentru cercetarea unor sinteze ELGE.

Benzenul se alimentează în stare de vapori, iar ca electrolit se utilizează o soluţie apoasă de $HClO_4$. Electrozii, poroşi, avînd ca electrocatalizor negrul de platină şi ca liant teflon, au proprietăţi gaz-difuzive şi sînt adecvaţi scopului.

Cercetările asupra reacţiei:

$$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6,$$

avînd componentele:

$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ (la anod)

şi:

$C_2H_4 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow C_2H_6$ (la catod),

au condus la o valoare experimentală a F E M standard, $E^0 = 0{,}51$ V, în foarte bună concordanţă cu valoarea calculată, de 0,52 V.

Este interesantă compararea acestor valori cu cele obţinute în regim dinamic (depărtat de regimul de echilibru cu supratensiunea cheltuită pentru menţinerea regimului dinamic, generator de produşi şi energie electrică). La electroliza obişnuită, de exemplu, descărcarea hidrogenului, are loc la potenţiale mai negative decît potenţialul calculat pentru electrodul de hidrogen ($H_2 \rightleftarrows 2H^+ + 2e^-$), iar descărcarea clorului necesită potenţiale mai pozitive decît se calculează cu ecuaţia lui Nernst. Polarizările suplimentare, şi într-un caz, şi în celălalt, provin de pe urma suprapotenţialelor pe care le necesită întreţinerea regimului dinamic de la electrozi. Dimpotrivă, la sinteza ELGE, polarizarea electrozilor are sens opus, manifestîndu-se ca la electrozii unei pile galvanice (fig. 3).

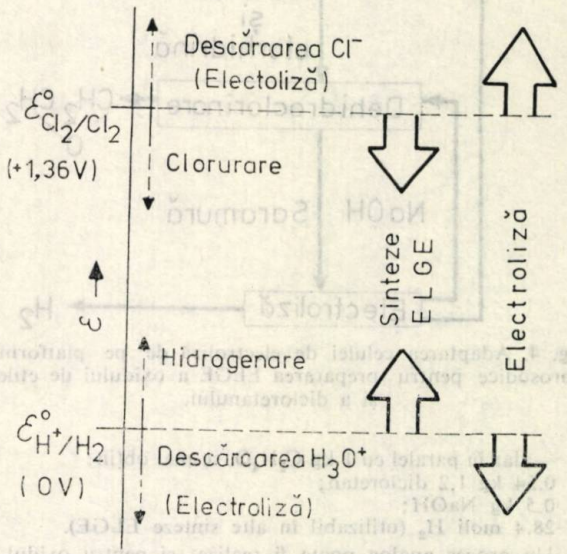


Fig. 3. Variaţia suprapotenţialelor în sintezele ELGE de clorurare şi hidrogenare şi la prepararea electrolitică a hidrogenului şi a clorului.

S-a luat în discuţie, alături de hidrogenare, şi clorurarea [4], avîndu-se în vedere importanţa comercială a ambelor genuri de procese. Astfel, clorurarea etilenei, pe electrocatalizator de platină, s-ar desfăşura după secvenţa:

la catod: $Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$

la anod $C_2H_4 + Cl^- \rightarrow C_2H_4Cl^* + e^-$

şi: $C_2H_4Cl^* + Cl^- \xrightarrow{(a)} ClCH_2-CH_2Cl + e^-$

$\xrightarrow{(b)} CH_2ClCH_2OH + H^+ + e^-.$

Calea (*a*) este favorizată de potenţiale puternic negative, iar FEM calculată este 0,77 V, în acord bun cu valoarea experimentală, de 0,81 V. Îmbunătăţindu-se proprietăţile ionic conductoare, se pot atinge densităţi de curent de 15 mA/cm², ceea ce depăşeşte limita inferioară, tehnologic atractivă (10 mA/cm²). Trebuie să se menţioneze faptul că intermediarul $C_2H_4Cl^*$ este atît de reactiv încît este capabil să descarce şi ionul F^-, dacă este prezent în soluţie, cu formarea compusului $ClCH_2—CH_2F$, în concentraţie de 4% [5].

Prin recircularea electrolitului se poate obţine clorhidrina, în concentraţie de 80% (fig. 4). Procedeul prezintă interes în contextul adaptării platformelor clorosodice pentru producţia de oxid de etilenă (obţinut din clorhidrină). Stoichiometria globală este:

$$C_2H_4 + 0{,}4\ NaCl + 1{,}2\ H_2O \rightarrow 0{,}2\ C_2H_4Cl_2 + 0{,}8\ CH_2\text{—}CH_2 + 4\ NaOH + H_2$$

(O)

iar bilanţul consumurilor energetice conduce la următoarele date:

— celula de electroliză a $NaCl_{aq}$ consumă 2,8 kWh/kg Cl_2;

— pentru 1 kg C_2H_4O sînt necesare 4,3 kWh, mai mult cu 2,3 kWh decît în sinteza convenţională (chimică) [4];

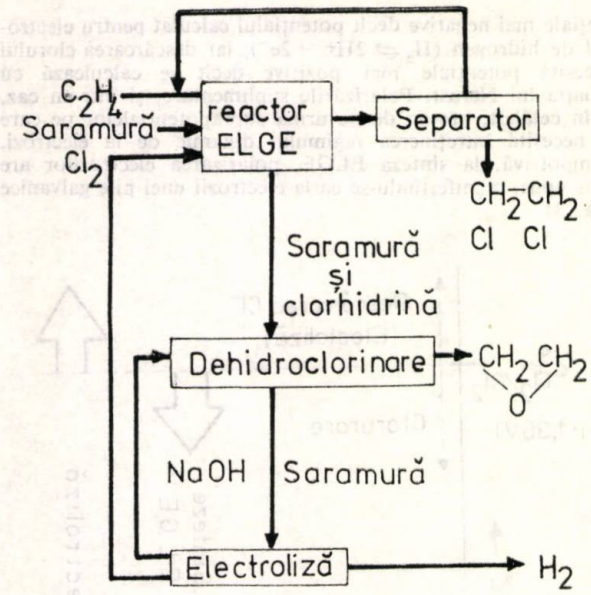


Fig. 4. Adaptarea celulei de electroliză de pe platformele clorosodice pentru prepararea ELGE a oxidului de etilenă și a dicloretanului.

— dar în paralel cu 1 kg C_2H_4O, se mai obțin:
0,54 kg 1,2 dicloretan;
0,5 kg NaOH;
28,4 moli H_2 (utilizabil în alte sinteze ELGE).

Un proces analog poate fi realizat și pentru oxidul de propilenă. Selectivitatea sintezelor ELGE, analog cu electrosintezele obișnuite, se poate asigura atît prin potențialul electrodului, cît și prin efect electrocatalitic; controlul potențialului oferă avantaj suplimentar, în comparație cu procesele catalizate chimic. Astfel, hidrogenarea fluorurii de vinil, la potențiale relativ apropiate de potențialul EHN, se realizează exclusiv pe catod de paladiu:

$$CH_2 = CHF + 2\,H^+ + 2e^- \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}F,$$

pe cînd dehidrofluorurarea fluorurii de vinil sau hidrogenarea etilenei:

$$CH_2 = CHF + 2\,H^+ + 2e^- \rightarrow CH_2 = CH_2 + HF$$

și

$$CH_2 = CH_2 + 2\,H^+ + 2e^- \rightarrow CH_3 - CH_3$$

se desfășoară pe negru de platină; cea dintîi la potențiale mai ridicate decît următoarea [6].

Densitatea de curent și potențialul de electrod se pot influența și prin modificarea căderii ohmice a circuitului exterior.

Este posibilă prepararea ELGE a soluției de H_2SO_4, utilizîndu-se SO_2, efluent poluant în termocentralele alimentate cu cărbune sau rezultat din operații de prelucrare termică a unor minereuri [7]; procesul se poate desfășura într-un reactor ca cel din figura 2. Reacțiile parțiale sînt:

$$SO_2 + 2\,H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2\,H^+ + 2e^- \text{ (anod)}$$

și

$$0{,}5\,O_2 + 2e^- + 2\,H^+ \rightarrow H_2O, \text{ (catod)}$$

iar cea globală:

$$SO_2 + 0{,}5\,O_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4.$$

Curba de polarizare este reprezentată în figura 5. Compartimentele electrodice ale reactorului sînt separate de o membrană schimbătoare de ioni cationică. Soluția apoasă de H_2SO_4 traversează compartimentul catodic, după care pătrunde în cel anodic, unde se alimentează SO_2; este vorba de un electrolit în flux separat (divizat), care minimizează otrăvirea cu SO_2 a electrocatalizorului utilizat pentru activarea oxigenului. Performanțele ilustrate de curbele din figura 5, dependente de regimul termic și perfectibile, depășesc alternativa oxidării catalitice a SO_2 pe V_2O_5, la 400°C, în domeniul concentrațiilor mici și mijlocii de H_2SO_4. Faptul este exprimat și de FEM a celulei ELGE, care, în condiții de reversibilitate, se poate exprima cu ecuația lui Nernst:

$$E = E^0 + \frac{0{,}59}{2}\,\lg\,\frac{a_{SO_2}\,a_{O_2}^{0,5}\,a_{H_2O}}{a_{H_2SO_4}}.$$

Dar, deoarece activitatea apei, prezentă în numărătorul argumentului logaritmului, scade mult la $a_{H_2SO_4} > 7$ M (50%, masă), alternativa devine mai puțin atractivă la concentrații mari (E se micșorează). De aceea, procedeul se recomandă, fiind superior celui catalitic, la prepararea soluției apoase de H_2SO_4 35% destinată acumulatoarelor acide și la valorificarea SO_2 rezultat de la cuptoarele de prăjire a minereurilor de Cu și Fe. Pe această cale, pe lîngă posibilitatea întrebuințării soluției de H_2SO_4 în tehnologie, se asigură și un efect benefic, de eliminare a SO_2, poluant al atmosferei.

Oxidul de azot, o alternativă a termocentralelor și a motoarelor cu ardere internă, este utilizat în unele sinteze. Neutralizarea lui chimică, prin reducere, conduce la N_2, și, grație diverselor căi de reacție, posibile la potențiale diferite și a unor entalpii de reacție apreciabile, reducerea NO prezintă atracție pentru sintezele ELGE [8, 9]. Dintre acestea se menționează [10, 11]:

$$2NO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow N_2O + H_2O, \qquad \varepsilon = -1{,}59 \text{ V/EHN}$$

$$2NO + 4H^+ + 4e^- \rightarrow N_2 + 2H_2O \qquad \varepsilon = -1{,}68 \text{ V/EHN}$$

$$2NO + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 2NH_2OH \qquad \varepsilon = -0{,}38 \text{ V/EHN}$$

$$2NO + 10H^+ + 10e^- \rightarrow 2NH_3 + 2H_2O \qquad \varepsilon = -0{,}73 \text{ V/EHN}$$

Selectivitatea procesului se asigură prin ajustarea potențialului și utilizarea unor electrocatalizori adecvați. De interes comercial se bucură cea de-a 3-a reacție, care conduce la hidroxilamină, utilizată în sinteza caprolactamei, materie primă în sinteza nylonului 6. În variantă chimică, sinteza hidroxilaminei pune probleme legate de solubilitatea scăzută a NO în mediu acid, de marea toxicitate a acestuia, de viteze de reacție mici din cauza controlului difuziv, de presiunile ridicate (~300 bari), de convecția forțată în vase etanșe și de caracterul exploziv al amestecului $NO+N_2O+H_2$. În alternativa ELGE se elimină problema solubilității, se obțin viteze de transfer de masă ridicate, dacă reactorul este echipat cu electrozi gaz-difuzivi și se operează la presiune atmosferică, fără a se recurge la agitare, dar celulele trebuie etanșate; este eliminat și pericolul exploziei, grație separării fizice a hidrogenului (la anod) de NO și N_2O (la catod). Nu se pune nici problema recuperării platinei, care este stabilizată în structura electrozilor. Se poate lucra la temperatura ordinară, dar un regim termic de 50—60°C este preferat, deoarece se ameliorează proprietățile ionic-conductoare ale fondului electrolitic și, în consecință, densitatea de curent și, prin urmare, productivitatea cresc. Figura 6 [3] reproduce curba de polarizare a unui reactor ELGE alimentat cu NO și H_2 la cei doi electrozi.

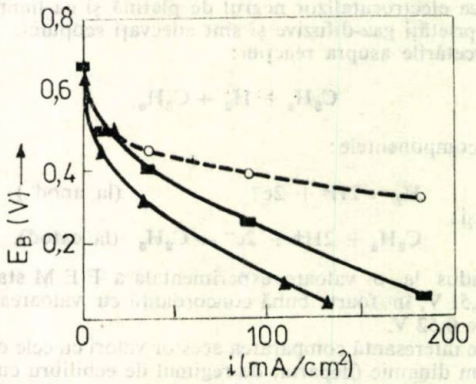


Fig. 5. Variația tensiunii la bornele reactorului electrochimic utilizat pentru sinteza ELGE a H_2SO_4.

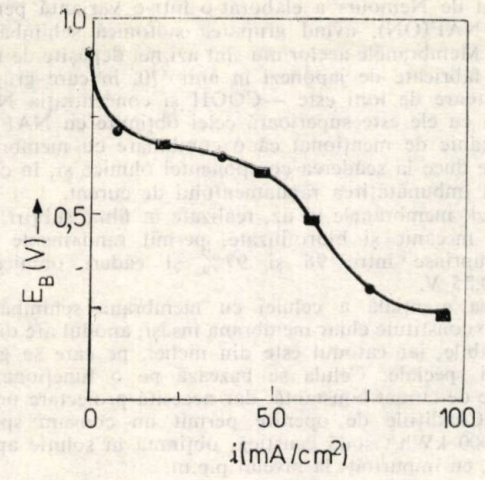


Fig. 6. Curbă tensiune la borne (E_B) — densitate de curent, la reactorul electrochimic utilizat la reducerea ELGE a NO cu H_2.

Este vrednică de menţiune obţinerea pe cale de sinteză ELGE a NO, prin oxidarea NH_3, la anodul unui reactor simbolizat:

$$NH_3, NO, N_2, Pt/ZrO_2 (+8\% Y_2O_3)/Pt, aer.$$

Reacţia anodică este:

$$2 NH_3 + 5 O^{2-} \rightarrow 2 NO + 3 H_2O + 10 e^-.$$

Reactorul este operat la 800°C, electrozii sînt de platină, iar ca electrolit se utilizează ceramică pe bază de oxid de zirconiu dopat cu Y_2O_3. Aiternativa este atractivă, dar densităţile de curent obţinute (de ordinul a μA/cm²) sînt prea mici şi se cer efectuate cercetări, în continuare, atît pentru a se mări densitatea de curent, cît şi pentru a scădea temperatura de operare.

B e c k şi colab. [14] au demonstrat că metiletilcetona se poate sintetiza, mai avantajos, într-o alternativă ELGE, decît în variantă convenţională-chimică. Materiile prime sînt butena, alimentată la anodul de platină poroasă hidrofobă, şi aerul/oxigenul, alimentat la catod, iar electrolitul, o soluţie concentrată de $H_2SO_4 \sim 10$ M. Reacţiile de la cei doi electrozi sînt următoarele:

la anod: $C_4H_{8,g} + H_2O_l \rightarrow CH_3 \cdot CO \cdot C_2H_{5,l} + 2 H^+ + 2e^-$

şi la catod: $0,5 O_{2,g} + 2 H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_l$;

se impune minimizarea/evitarea oxidării complete a butenei, care ar conduce la CO_2:

$$C_4H_{8,g} + 8 H_2O_l \rightarrow 4 CO_2 + 24 H^+ + 24e^-.$$

Consumul energetic este cu 25% mai scăzut decît în procesul chimic, iar valoarea mare a entalpiei libere ($\Delta G = -53,3$ kcal/mol) trădează o rezervă apreciabilă de energie electrică recuperabilă.

Interesul crescînd pentru producţia de apă oxigenată, justificat de necesităţile de prelucrare a apelor reziduale şi de dezinfectare a apei potabile (clorinarea se soldează cu generarea unor produşi cancerigeni), a adus în atenţia cercetătorilor sinteza ELGE a H_2O_2.

Reactanţii sînt cei utilizaţi în pila de combustie H_2—O_2, care s-a validat în proiectele spaţiale şi în alte aplicaţii terestre. Dar în pila de combustie, formarea H_2O_2 este indezirabilă, din cauza reducerii tensiunii la borne, E_B, la valori inferioare celor ce se obţin la oxidarea electrochimică a hidrogenului, şi de aceea, acolo, în componenţa catodului, se cere înglobat un electrocatalizor capabil să limiteze sau să anuleze reducerea oxigenului la H_2O_2.

FEM normale, E^0, ale celor două reacţii sînt:

$$H_2 + O_2 \rightarrow H_2O_2 \text{ (mediu acid)}, \quad E^0 = 0,68 \text{ V}$$

şi:

$$H_2 + 0,5 H_2 \rightarrow H_2O, \qquad E^0 = 1,23 \text{ V}.$$

Lucrări recente [15—17] au demonstrat că sînt realizabile densităţi de curent de 60 mA/cm², la randamente de curent > 90%, cu electrozi poroşi pe bază de cărbune activ avînd ca liant teflonul; în ele se menţionează şi alte informaţii noi despre obţinerea electrochimică a H_2O_2.

Apa oxigenată se poate obţine şi în mediu alcalin, în care reacţiile de electrod sînt:

la anod:

$$H_2 + 2 OH^- \rightarrow H_2O + 2e^-, \quad \varepsilon^0 = 0,828 \text{ V/EHN}$$

şi la catod:

$$O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^- \quad \varepsilon^0 = -0,076 \text{ V/EHN}.$$

Reacţia globală este:

$$H_2 + O_2 + OH^- \rightarrow HO_2^- + H_2O$$
$$\downarrow +H^+$$
$$H_2O_2, \qquad E^0 = 0,752 \text{ V}.$$

K a s t e r i n g şi P a u l [18] consemnează densităţi de curent de 200 mA/cm² cu electrod de oxigen pe bază de cărbune activ poros, suportat de o bandă de nichel. Fluxul de H_2O_2 astfel obţinut este utilizabil în industria hîrtiei şi a celulozei.

Tabelul 1 prezintă caracteristici ale unor sinteze ELGE, iar tabelul 2 constituie o extrapolare, deocamdată optimistă, a cîtorva sinteze ELGE.

Tabelul 1

CARACTERISTICI ALE UNOR SINTEZE ELGE

Reacţia	← V →		r^*_{rev}, %
	E° (calculat)	E° (exper.)	
$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$	0,52	0,51	73,7
$C_6H_6 + 3 H_2 \rightarrow C_6H_{12}$	0,17	0,14	47,7
$2 NO + H_2 \rightarrow N_2O + H_2O$	1,59	0,90	52,7
$SO_2 + 0,5 O_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$	1,06	0,65	62,6
$C_2H_4 + Cl_2 \rightarrow C_2H_4Cl_2$	0,77	0,81	68
$C_2H_4 + Cl_2 + H_2O \rightarrow Cl(CH_2)_2OH$	0,74	0,81	—

* $r_{rev.} = (\Delta G^0_{298}/\Delta H^0_{298})\ 100$

Tabelul 2

PERSPECTIVĂ OPTIMISTĂ A UNOR SINTEZE ELGE

Produsul	Cost, $/t	Energie specifică teoretică, Wh/kg
H_2SO_4	82,5	579
$(NH_2OH)_2H_2SO_4$	2 214	1 172
$(NH_4)_2SO_4$	66	6 224
H_2O_2 (50%)	678,7	269
$CH_3COC_2H_5$	847	860
Ciclohexan	561	324
1,2-dicloretan	310	417

Electroliza soluţiilor apoase de NaCl [19]

Tendinţa modernă, manifestată din ce în ce mai insistent, constă în comutarea tehnologiei tradiţionale, avînd la bază celulele de electroliză echipate cu catod de mercur, spre alternativa bazată pe utilizarea membranelor schimbătoare de ioni (membrane cationice). Clorul şi hidroxidul de sodiu sînt printre chimicalele cele mai solicitate în activitatea practică a omului modern şi prepararea lor reprezintă o secţiune apreciabilă în industria chimică anorganică; pe aceleaşi platforme se obţin cloratul şi hipocloritul, de mare utilitate industrială.

Calea electrochimică de preparare a clorului şi a sodei caustice a fost brevetată de Watt, în 1851, în Anglia, iar comercializarea celulelor de electroliză echipate cu catod de mercur s-a înfăptuit în 1890 de Castner (Anglia) şi Kellner (Austria).

Producţia mondială actuală, de clor, de $\sim 40.10^6$ t/an, constituie rezultatul unei creşteri anuale cu 7%, începînd cu 1920, de cînd solvenţii cloruraţi şi materialele plastice au dobîndit importanţă. Din 1973 ritmul a diminuat, din cauza crizei mondiale de energie, iar prognoza prevede, pentru deceniul următor, un spor anual de numai $\sim 2\%$ [19].

Astăzi, platformele pe care se produce clorul electrolitic sînt dotate şi cu instalaţii de fabricare a unor derivaţi cloruraţi (clorură de etilen, clorură de vinil, policlorură de vinil, solvenţi ş.a.). De reţinut că producţia de clor constituie un indicator al nivelului de dezvoltare a economiei naţionale.

În istoria fabricării clorului, anii '70 reprezintă o perioadă de cotitură, deoarece în acest timp se impun preocupările şi recomandările extrem de importante pentru protecţia mediului ambiant. Deşi între S.U.A., Europa şi Japonia există diferenţe notabile, la scară mondială, astăzi se constată o scădere esenţială (la numai 40%) a procedeului cu catod de mercur, o afirmare viguroasă a variantei cu diafragmă (55%) şi, apariţia, cu perspectivă certă de răspîndire, a procedeului cu membrană schimbătoare de ioni. Deşi dezvoltarea tehnologiei bazate pe utilizarea membranei schimbătoare de ioni a dominat efortul de cercetare în ultimii 10—15 ani, nu trebuie neglijate nici progresele obţinute în cadrul celorlalte două alternative. Astfel, în tehnologia cu catod de mercur, în anii '60 se înregistrează substituirea anozilor de grafit cu anozi avînd dimensiuni stabile (ADS); se computerizează celulele de electroliză, ceea ce permite un control eficient al anozilor şi al consumului de energie; se ating, cu aceşti anozi, densităţi de energie considerabile (12kA/m²), păstrîndu-se constant consumul specific al energiei: 3 100 kWh/t sodă caustică.

În ceea ce priveşte cealaltă tehnologie, posibilitatea pe care o oferă progresul în chimia polimerilor constituie premisă pentru elaborarea de diafragme mult mai robuste, prin înlocuirea azbestului, şi realizarea unor densităţi de curent mari (de pînă la 3 kA/m²), dar mult inferioare celor de la catodul de mercur şi ADS. Consumul specific de energie se cifrează la ~2500 kWh/t sodă caustică, mult mai avantajos în comparaţie cu alternativa precedentă. Consumul de energie pentru evaporarea soluţiei, pentru a se atinge concentraţia de 50% sodă caustică, este mare şi grevează procedeul, chiar dacă există variante avantajoase pentru evaporarea apei şi eliminarea NaCl din soluţia de NaOH, permiţînd realizarea unei purităţi comparabile cu aceea de la procedeul cu catod de mercur.

Tehnologia cu membrane schimbătoare de ioni recurge la o membrană cationică, pe care, spre sfîrşitul anilor '60, firma Du Pont de Nemours a elaborat-o într-o variantă perfluorurată (NAFION), avînd gruparea sulfonică schimbătoare de ioni. Membranele acelor ani sînt azi net depăşite de membranele fabricate de japonezi în anii '70, în care gruparea schimbătoare de ioni este —COOH şi concentraţia NaOH obţinută cu ele este superioară celei obţinute cu NAFION. Este vrednic de menţionat că o combinare cu membranele sulfonice duce la scăderea componentei ohmice şi, în consecinţă, la îmbunătăţirea randamentului de curent.

Astăzi, membranele în uz, realizate în filme subţiri, consolidate mecanic şi hidrofilizate, permit randamente faradayce cuprinse între 96 şi 97% şi căderi ohmice de numai 0,25 V.

Partea esenţială a celulei cu membrană schimbătoare de ioni o constituie chiar membrana însăşi, anodul are dimensiuni stabile, iar catodul este din nichel, pe care se găsesc depuneri speciale. Celula se bazează pe o funcţionare la densitate de curent constantă, dar necesită proiectare pretenţioasă. Condiţiile de operare permit un consum specific de ~2 000 kWh/t sodă caustică, obţinută în soluţie apoasă de 35%, cu impurităţi la nivelul p.p.m.

Comutarea pe tehnologia cu membrană schimbătoare de ioni prezintă avantaje, cum sînt: o investiţie mică pentru celulă, în comparaţie cu totalul investiţiei, o suprafaţă a celulelor care atinge doar o treime din suprafeţele instalaţiilor cu mercur sau cu diafragmă, menţinerea clădirii şi a instalaţiei electrice, manipularea clorului şi a hidrogenului fără modificări, un consum de energie mai mic, reprezentînd 70% din procedeul cu mercur şi 90% din cel cu diafragmă, un cîştig energetic net, dacă se elimină evaporarea. Dar nu trebuie ignorate nici unele dezavantaje, legate de cerinţele de puritate a soluţiei de NaCl, de înlocuirea diafragmelor cu membrane schimbătoare de ioni, de introducerea unei circulaţii suplimentare a saramurii şi a soluţiei de NaOH. Ele includ controlul calitativ aferent (recircularea saramurii se face după o prealabilă şi atentă declorinare), controlul presiunilor pe cele două feţe ale membranei (diferenţa nu poate depăşi cîţiva milibari) şi prezenţa circuitului apei deionizate.

Avantajele se exprimă prin beneficiile de cost, înregistrate la întreţinere, la manoperă şi la costurile variabile, dependente de nivelul producţiei, prin reducerea numărului de muncitori, rezultat de pe urma eliminării instalaţiilor de manipulare a mercurului, a controlului purităţii mediului ambiant şi a instalaţiilor de evaporare (procedeul cu diafragmă). Electrozii (anozii) FM 21 sînt garantaţi 6 ani de funcţionare, iar catozii şi membranele, inclusiv garniturile, timp de 2 ani, ceea ce permite prevederea cu precizie a operaţiilor de întreţinere. Aburul, deşi de 3—4 ori mai puţin decît la procedeul cu diafragmă, reprezintă extracost faţă de celulele cu mercur, iar economia de energie este compensată de cheltuiala impusă de utilizarea membranelor şi a electrozilor cu acoperiri speciale şi de purificarea riguroasă a apei şi a saramurii. La acelaşi consum global de saramură, ca la procedeul cu mercur, există premise pentru realizarea unor instalaţii cu funcţionare mai eficientă şi un timp mai îndelungat, ceea ce trece pe planul al doilea un cost aparent mai mic pentru catodul de mercur sau pentru celula cu diafragmă. Economia de capital se cifrează între 20 şi 40%.

Figura 7 ilustrează schema tehnologică a producţiei de clor, în celule echipate cu membrane, iar figura 8 o comparaţie între costurile fixe şi variabile ale celor trei variante tehnologice discutate; în tabelul 3 se face o comparaţie între principalele caracteristici ale celulelor de electroliză cu diafragmă şi, respectiv, cu membrană schimbătoare de ioni.

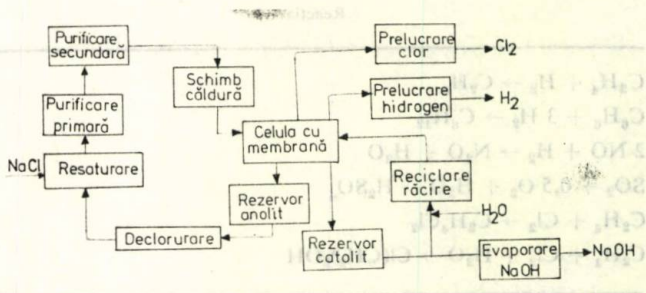


Fig. 7. Schema tehnologică a preparării clorului şi NaOH în celule echipate cu membrane schimbătoare de ioni.

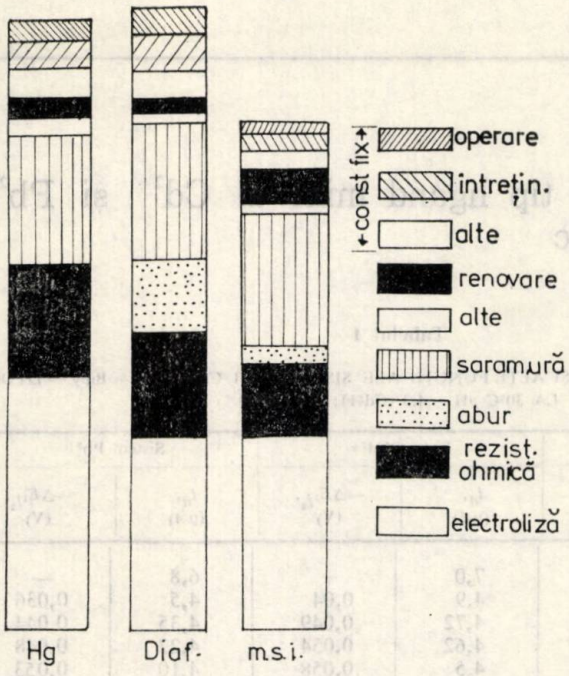


Fig. 8. Costuri fixe şi variabile, în tehnologiile utilizate la fabricarea clorului şi a NaOH prin electroliza saramurii.

Tabelul 3

COMPARAŢIE ÎNTRE CARACTERISTICILE CELULELOR DE ELECTROLIZĂ CU DIAFRAGMĂ (*a*) ŞI CU MEMBRANĂ SCHIMBĂTOARE DE IONI (*b*)

Caracteristica	Valoarea	
	a	*b*
r_F		95%
η_{anod}, V	0,15	0,05
η_{cat}, V	0,20	0,10
E_{desc}, V	2,24	2,25
Cădere ohmică prin electrolit şi membrană, V	0,60	0,30
$\Delta\varepsilon_{stret}$, V	0,30	0,15
E_B, V	3,50	2,85
Consum specific, kWh/t NaOH $i = 3$ kA m^2	2500	2000

Notă. r_F reprezintă randament faradayc; η: suprapotenţial; $\Delta\varepsilon_{stret}$: cădere de potenţial datorată structurii celulei; E_B: tensiune la borne; i: densitate de curent.

Electroliza aluminei [20]

Celulele de electroliză utilizate la fabricarea aluminiului sînt echipate cu anozi de grafit, care se consumă, în timpul procesului, în proporţie de 0,5 t/t aluminiu. Consumarea anodului este însoţită de neajunsuri (efect anodic ş.a.) soldate cu penalizări energetice importante (tabelul 4). De aceea, se justifică eforturile depuse de diverse grupe de cercetare pentru perfecţionarea acestei tehnologii energointensive. Printre tendinţele care se afirmă astăzi, trebuie menţionată cea a companiei Eltech, în cooperare cu Alcan şi Corning Glass, care se preocupă de elaborarea unei celule noi, avînd la bază principii noi de operare, cu scopul de a ameliora consumul de energie. În esenţă, se urmăreşte introducerea unui catod şi a unui anod cu stabilitate dimensională. Un catod stabil, avînd bune proprietăţi de umectare de către aluminiu, este preferabil catodului de grafit, expus distrugerii din cauza contactului alternativ cu metalul şi electrolitul. Prezenţa catodului cu dimensiuni stabile permite operarea

Tabelul 4

CARACTERISTICI ALE CELULEI DE ELECTROLIZĂ LA PREPARAREA ALUMINIULUI

Caracteristica	Valoarea	
	*a**	*b***
r_F, %	88–90	90
$E_{descomp}$, V	1,20	2,20
η_{anodic}, V	0,90	0,30
$\eta_{catodic}$, V	0,45	0,20
Cădere ohmică prin electrolit, V	1,75	0,70
E_B, V	4,30	3,400
Consum specific, kWh/t aluminiu	14.200	11.20
i, kA m^2	10	

* Celulă cu electrozi consumabili.
** Celulă cu anod avînd dimensiuni stabile şi catod umectat de aluminiul topit.

r_F reprezintă randament faradayc; η: suprapotenţial; E_B: tensiune la borne; $E_{descomp}$: tensiunea de descompunere.

celulei cu un strat subţire de aluminiu, şi paralel, micşorarea distanţei interpolare.

Noul material catodic trebuie să fie inert faţă de electrolit şi aluminiul topit, să fie udat de acesta din urmă, să aibă bune proprietăţi electronic conductoare şi să reziste la şocurile termice, asociate cu pornirea şi operarea celulei. Deşi satisfac cerinţele (mai puţin rezistenţa la şocuri termice), borurile sau carburile de titan şi zircon sînt scumpe şi nu se pot prelucra decît prin tehnologie de prelucrare a pulberilor metalice. La Eltech se desfăşoară cercetări în vederea elaborării unor catozi care să satisfacă cerinţele menţionate şi, în plus, să fie ieftini şi durabili.

Aceleaşi tendinţe se menţionează şi în ceea ce priveşte anodul celulei de electroliză, unde substituirea grafitului cu un material avînd indiferenţă chimică faţă de oxigen şi electrolit, bună conducţie electronică, suprapotenţial mic pentru degajarea oxigenului, rezistenţă mecanică şi la şocuri termice şi o stabilitate dimensională în timpul operării celulei, ar permite, prin micşorarea distanţei interpolare, reducerea tensiunii la borne cu ~1 V şi un cîştig de ~20% din energia consumată (tabelul 4).

Bibliografie

1. BOCKRIS, J. O'M., Electrochemistry of 21st Century. „Comprehensive Treatise of Electrochemistry", 3, Plenum Press, New York, 1981, p. 1.
2. ONICIU, L. şi RUS, M. E., „Surse electrochimice de putere", Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1987.
3. LANGER, S. H. şi COLLUCCI-RIES, J. A., Chemtech, apr., 1985, p. 226.
4. LANGER, S. H. şi YURCHAK, S., J. Electrochem. Soc., **117**, 1970, p. 510.
5. LANGER, S. H., MILLER, A. D. şi PIETSCH, S., J. Appl. Chem. Biotechnol., **27**, 1977, p. 176.
6. SAKELLAROPOULOS, G. P. şi LANGER, S. H., J. Catalysis, **44**, 1976, p. 25.
7. SPOTNITZ, R. M., LÖFFLER, C. E. şi LANGER, S. H., J. Appl. Electrochem., **11**, 1981, p. 403.
8. LANGER, S. H. şi PATE, K. T., Nature, **284**, 1984, p. 434.
9. LANGER, S. H. şi PATE, K. T., Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., **22**, 1983, p. 264 (cf. [3]).
10. JANSSEN, L. J. J., PIETERSE, M. M. J. şi BARENDRECHT, E., Electrochem. Acta, **22**, 1977, p. 27.
11. BATHIA, M. L. şi WATKIMSON, A. P., Can. J. Chem. Soc., **57**, 1979, p. 631.
12. FARR, R. D. şi VAYENAS, C. G., J. Electrochem. Soc., **127**, nr. 7, 1980, p. 1 478.
13. VAYENAS, C. G. şi ORTMAN, D. U., Brevet S.U.A., nr. 4272336, 1981.
14. BECK, T. R., RUGGERI, R. T., ALKIRE, R. T., STADHER, M. A. şi WEINBERG, N. L., A Survey of Electrochemical Processes, ANL/OEPM-79-5, Argonne National Laboratory, 1979, (cf. [3]).
15. SPALEK, O. şi BALEJ, J., Collect. Czech. Chem. Commun., **42**, 1977, p. 1952, **46**, 1981, p. 2 052.
16. OLOMAN, O. şi WATKIMSON, A. P., J. Appl. Electrochem., **9**, 1979, p. 117.
17. KÜHN, C., LEDER, F., JASINSKI, E. şi GRAUNT, K., J. Electrochem. Soc., **130**, 1983, p. 1 117.
18. KASSTENING, B. şi FAUL, W., Ger. Chem. Eng., **1**, 1978, p. 183 (cf. [3]).
19. KELHAM, S. F., „Economic and technical Aspects of Conversion of Existing Diaphragm of Mercury cell Units to Membrane Cells", în Europ. Feder. Chem. Eng., **51**, (Electrochemical Engineering, 3 day Symp., Loughborough Univ. of Technology, 21—23 apri[l], 1986), Pergamon Press, London, 1986, p. 2.
20. DE NORA, V., Denki Kagaku, **51**, nr. 4, 1983, p. 373.

Intrat în redacţie: 9.VI.1987

scurte comunicări

SUSHMA SHARMA, K. K. SAXENA, şi R. S. SAXENA

Studiul polarografic al complecşilor de tip ligand mixt al Cd^{2+} şi Pb^{2+} cu 2,2'-bipiridilul şi acidul ditiodiglicolic

Studiul literaturii publicate arată că substanţele care conţin sulf au căpătat o importanţă considerabilă în domeniul chimiei farmaceutice, biologice, analitice şi coordinative [1—4]. În această lucrare, se descrie formarea complecşilor de tip ligand mixt ai Cd^{2+} şi Pb^{2+} cu 2,2'-bipiridilul (Bipy) şi acidul ditiodiglicolic. Nu există indicaţii în literatură asupra studiului acestui sistem.

Partea experimentală

Acidul ditiodiglicolic (DTDGA) de puritate analitică a fost furnizat de „Evan's Chemetics Inc. N. Y.". Toţi ceilalţi reactivi folosiţi au fost de proveniență B.D.H. de puritate analitică. Soluţiile au fost preparate în apă distilată, în absenţa aerului. Ca supresor de maxime s-a folosit triton-X-100, iar ca electrolit suport KNO_3, 0,1 M. Pentru înregistrarea curbelor curent-tensiune s-a folosit un polarograf manual cu galvanometru cu oglindă de reflexie. Caracteristicile capilarei au fost: $m^{2/3}\ t^{1/6} = 2{,}239\ mg^{2/3} \cdot s^{-1/2}$ în KNO_3, 0,1 M (h = 85 cm) la $E_{de} = -0{,}6$ V şi $T = 30°C$. Toate măsurătorile s-au efectuat cu o celulă imersată într-o baie termostatată, cu temperatura reglabilă. Aerul dizolvat a fost îndepărtat prin barbotare cu azot în celulă, iar corecţiile pentru căderea de tensiune şi curenţii reziduali s-au făcut după procedeele curente.

Formarea complecşilor de tip ligand mixt s-a studiat prin înregistrarea polarogramelor a două seturi:

Setul I

1 mM Cd^{2+}/Pb^{2+}, 0,002% triton-X-100, 0,1 M KNO_3 cu o concentraţie constantă a DTDGA [$C_X = 2{,}5$ mM] şi o concentraţie variabilă a Bipy [C_A = 1 până la 6 mM].

Setul II

1 mM Cd^{2+}/Pb^{2+}, 0,002% triton-X-100 şi 0,1 M KNO_3 cu o concentraţie constantă a Bipy [$C_A = 2{,}5$ mM] şi o concentraţie variabilă a DTDGA [C_X = = 1—6 mM].

SUSHMA SHARMA, K. K. SAXENA şi R. S. SAXENA, Departamentul de Chimie. Colegiul Regional de Inginerie Malaviya-Jaipus-India.

Tabelul 1

VALORILE LUI i_d, $-\Delta E^{1}/_{2}$ ŞI ALTE FUNCŢII ALE SISTEMULUI Cd^{2+}/Pb^{2+} — Bipy — DTDGA LA 30°C pH = 4.3 (Cd^{2+}); 4.4 (Pb^{2+})

Concentraţie M		Sistem Cd^{2+}		Sistem Pb^{2+}	
C_A	C_X	i_d, (μA)	$-\Delta E_{1/2}$, (V)	i_d, (μA)	$-\Delta E_{1/2}$, (V)
0,0	0,0	7,0	—	6,8	—
0,001	0,0025	4,9	0,04	4,5	0,036
0,002	0,0025	4,72	0,049	4,35	0,044
0,003	0,0025	4,62	0,054	4,22	0,048
0,004	0,0025	4,5	0,058	4,10	0,053
0,005	0,0025	4,3	0,061	4,01	0,055
0,006	0,0025	4,15	0,063	3,95	0,058
0,0025	0,001	4,8	0,043	4,35	0,038
0,0025	0,002	4,68	0,05	4,28	0,045
0,0025	0,003	4,59	0,0545	4,17	0,0485
0,0025	0,004	4,45	0,057	4,03	0,052
0,0025	0,005	4,25	0,0595	3,92	0,054
0,0025	0,006	4,10	0,061	3,80	0,056

Rezultate şi discuţii

Reprezentările logaritmice ale complecşilor de Cd^{2+} şi Pb^{2+} sînt linii drepte în acord cu valorile teoretice pentru $n = 2$. Valoarea medie a pantei a fost de $0{,}032 \pm 0{,}002$, ceea ce arată o reducere reversibilă. Reprezentările liniare ale lui i_d în funcţie de h_{eff} trecînd prin origine, indică un control al difuziunii în ambele cazuri. S-a găsit că valorile $-E_{1/2}$ sînt deplasate în direcţia negativă cu creşterea concentraţiei liganzilor micşti arătînd o formare de complecşi la pH 4,3 şi 4,4 pentru Cd^{2+} şi Pb^{2+}. Datele evaluate din programare pentru a calcula constantele ternare sînt redate în tabelul 1.

Souchay şi Faucherre [5] au dedus o ecuaţie în care ionul metalic formează un complex în acelaşi timp cu două specii în soluţie. Se consideră reacţia de complexare de tipul următor:

$$M + iA + jX \rightleftharpoons MA_iX_j \qquad (1)$$

Cu restricţia că se formează o singură specie conţinînd un ligand mixt, atunci devierea în deplasarea $E_{1/2}$ a treptelor polarografice ale ionului metalic în funcţie de concentraţia liganzilor adăugaţi A şi X este dată de reacţia (2).

Raportul D (liber)/D(comp.) a fost obţinut din valorile curentului limită. Din reprezentările $\Delta E_{1/2}$ — log C_A cu C_X constant şi $\Delta E_{1/2}$ — log C_X cu C_A constant se pot obţine valorile „i" şi „j" prin metoda intersecţiei cu ajutorul diferenţierii:

$$\left[\frac{\partial(\Delta E_{1/2})}{\log C_A}\right]_{C_X} = -i\,\frac{2{,}303\,RT}{nF} \qquad (3)$$

$$\left[\frac{\partial(\Delta E_{1/2})}{\log C_X}\right]_{C_A} = -j\,\frac{2{,}303\,RT}{nF} \qquad (4)$$

Reprezentările $\Delta E_{1/2}$ — log C_A (C_X constant), graficul (i) şi $\Delta E_{1/2}$ — log C_X (C_A constant), graficul (ii), sînt linii drepte (fig. 1, curbele 1—4) şi astfel se formează o singură entitate cu ligand mixt MA_iX_j. Numerele de coordinaţie „i" şi „j" ale liganzilor A şi X sînt

$$\Delta E_{1/2} = \frac{2{,}303\,RT}{nF}\log\left[\frac{D\,(\text{liber})}{D\,(\text{comp})}\right]^{1/2} - \frac{2{,}303\,RT}{nF}\log K_{MAi}X_j - i\,\frac{2{,}303\,RT}{nF}\log C_A - \quad -j\,\frac{2{,}303\,RT}{nF}\log C_X \qquad (2)$$

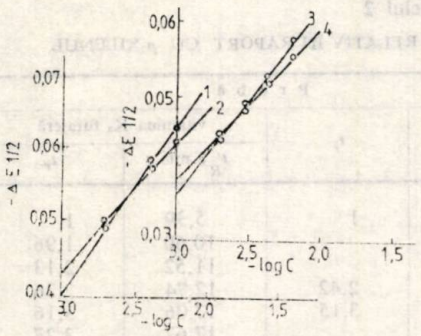


Fig. 1

determinate din reprezentările (i) și (ii) date mai jos:

Ion metalic	„i"	„j"	log $K_{MA_iX_j}$
Cd^{2+}	1,01	0,81	6,55
Pb^{2+}	0,94	0,80	6,19

Este evident din valorile „i" și „j" că un complex ternar 1:1:1 este format în ambele cazuri și din valorile „i" și „j" s-au evaluat constantele ternare log $K_{MA_iX_j}$ în modul obișnuit; aceste constante sînt prezentate în tabelul 1.

Bibliografie

1. SCHROEDER, H. A., MENHARD, E. M. § PERRY, M. H., J. Lab. Clin. Med., 45, 1955 p. 431.
2. SEIICHIIO, FuKuoka Acta. Med., 45, 1954, p. 234.
3. SAXENA, R. S. și GUPTA, K. C., J. Polarogr, 14, 1968, p. 24.
4. SAXENA, R. S. și GUPTA, K. C., Z. Naturforsch, 24 B, 1969, p. 135.
5. SOUCHAY, P. și FAUCHERRE, J. E., Bull. Chim. France, 1947, p. 529.

Intrat în redacție: 25.VIII.1987

IOVANCA HAIDUC, CAMELIA CRIȘAN, SIMION GOCAN, TEODOR HODIȘAN

Determinarea vitaminei K_3 prin metode cromatografice și spectrofotometrice

În vederea determinării vitaminei K_3 (menadionă) și a vitaminei K_3—Na bisulfit a fost utilizat întregul arsenal de metode fizico-chimice.

În determinarea acestei vitamine, metodele cromatografice ocupă un loc central. Astfel, Sheppard și colab. [1, 2] au elaborat o metodă gaz-cromatografică de determinare a vitaminei K_3, folosind o coloană umplută cu NPGS 1% pe Gas Chrom Q 74—149 μm [1] și pe Gas Chrom P silanizat, 100—149 μm [2]. Winkler [3] în colaborare cu 8 laboratoare a elaborat un studiu prin cromatografie de gaze și piroliza menadionei — Na bisulfit. Colaboratorilor li s-a permis să schimbe doar echipamentul gaz-cromatografic, pentru a obține rezultate cît mai precise. Ca faze staționare lichide au fost utilizate 1% Dexsil-300 și între 1 și 3% OV-17 pe diferite suporturi.

Tot cu ajutorul metodei gaz-cromatografice, Castello și colab. [4], utilizînd o coloană umplută cu 5% XE-60 pe Chromosorb G AW silanizat (149—177μm), au reușit să separe un izomer al vitaminei K_3,6-metil-1,4-naftochinona, care se formează odată cu vitamina K_3 la oxidarea β-metilnaftalinei cu $K_2Cr_2O_7$ și H_2SO_4, în cantități de 0,5—15%.

Cromatografia pe strat subțire a fost, de asemenea, folosită cu succes în abordarea acestei problematici. Astfel, Thielemann [5—7] constată că vitamina K_3 formează cu 4-aminofenona un produs de condensare, produs pe care vitaminele K_1 și K_2, precum și 1,4-benzochinona, 1,4-naftochinona și 5-hidroxi-1,4-naftochinona, nu îl formează, și astfel menadiona poate fi separată din aceste amestecuri. Același autor [8] descrie o metodă de separare a menadionei dintr-un amestec de benzochinone, naftochinone și antrachinone, folosind plăci de Simfol Fertigfolien UV_{254}, eluate cu benzen.

Lotti [9] a elaborat un studiu privind comportarea vitaminelor K_3 și K_4 pe suport de silicagel F_{254} activat, folosind șapte sisteme de fază mobilă. Cele mai bune rezultate s-au obținut cu sistemul heptan-acetonă, în diferite proporții.

Vitaminele liposolubile au fost separate pe plăci impregnate cu amidon, celuloză și talc, folosind ca agent de impregnare uleiul de parafină [10]. Cu eluentul format din: apă-dioxan-acetonă-formaldehidă (17:4:3:5 v/v s-au separat cantitativ vitaminele K_3, K_4 și K_5, în timp ce celelalte vitamine analizate au rămas la start.

Donnahey și colab. [11] au efectuat un studiu comparativ între cromatografia lichidă de înaltă performanță și cromatografia pe strat subțire, privind capacitatea de separare a menadionei în amestec cu menachinone și derivații lor 2,3-epoxilați.

Alumina folosită ca fază staționară a condus la rezultate bune privind separarea vitaminei K_3 de restul vitaminelor K (K_1, K_2, K_4-monoacetat și K_4-diacetat), mai ales cînd se folosesc benzenul sau cloroformul ca sisteme de eluție [12—15]. De asemenea, Kieselgurul-G [5], Kieselgurul impregnat cu parafină [11], alumina și silicagelu impregnate cu ß,ß-oxidipropionitril sau polietilenglicol '[16], silicagelul G în amestec cu 10% $AgNO_3$ [11] au fost testate cu bune rezultate la separarea vitaminei K_3 din amestecuri cu alte vitamine K sau compuși înrudiți.

Partea experimentală

Analiza gaz-cromatografică. Pentru analiza menadionei, ß-metilnaftalinei, naftalinei și *p*-xilenului ca standard, s-a utilizat cromatografia de gaze, prin această metodă putînd fi analizate atît materiile prime, cît și produsul finit.

S-a utilizat un cromatograf de fabricație românească, cu detector cu flacără de ionizare, cuplat cu un integrator de tip SIP-1. Coloana din inox (2 m×4 mm) a fost umplută cu 5% OV 101 pe Chromosorb G, spălat cu acid și apoi silanizat cu DMCS (149—177μm). Condițiile de separare sînt următoarele: temperatura coloanei a fost programată de la 80 la 210°C cu o viteză de creștere de 5°C/min., temperatura evaporatorului a fost de 250°C, a detectorului de 200°C, iar ca gaz purtător utilizîndu-se argonul, cu un debit de 12 ml/min. Concentrația soluției-standard pentru analiza materiei prime (ß-metilnaftalina) a fost de 1%:ß-metilnaftalină, *p*-xilen și naftalină în *n*-hexan, iar pentru analiza purității menadionei a fost folosită o soluție de 1% în eter etilic.

În tabelul 1 sînt redate valorile timpului de retenție a produsului finit, alături de naftalină și ß-metilnaftalină, presupuse că ar putea exista ca impurități.

În continuare s-a analizat o probă de vitamină K_3 furajeră, iar rezultatele obținute sînt redate pe cromatograma din figura 1 și în tabelul 2.

Determinarea cantitativă a unei probe de vitamină K_3 furajeră, utilizînd ca standard intern *p*-xilenul, a condus la următoarea concluzie: vitamina K_3 se află în proporție de 95%, ß-metilnaftalina în proporție de 1%, naftalina, 0,57%, restul picurilor neidentificate din tabelul 2 însumînd o concentrație mică, de 4%.

În concluzie, cromatografia de gaze poate constitui o metodă rapidă de analiză atît a materiilor prime, cît și a vitaminei K_3 ca produs finit.

Ing. IOVANCA HAIDUC, chim. CAMELIA CRIȘAN, chim. SIMION GOCAN și chim. TEODOR HODIȘAN, Universitatea din Cluj-Napoca, Facultatea de Tehnologie Chimică

Tabelul 1

VALORILE TIMPULUI DE RETENȚIE RELATIV, ÎN RAPORT CU *p*-XILENUL PENTRU O PROBĂ ETALON

Componenți	t'_R, min	t_r
p-xilen	5,38	1
Naftalina	13,07	2,42
β-metilnaftalina	16,98	3,15
Vitamina K_3 (menadiona)	22,28	4,14

Tabelul 2

VALORILE TIMPULUI DE RETENȚIE RELATIV ÎN RAPORT CU *p*-XILENUL

Componenți	Probă			
	standard		vitamina K_3 furajeră	
	t'_R, min	t_r	t'_R, min	t_r
p-xilen	5,38	1	5,39	1
			10,60	1,96
			11,52	2,13
Naftalină	13,07	2,42	12,74	2,36
β-metilnaftalină	16,98	3,15	17,06	3,16
			17,67	3,27
			19,32	3,58
Vitamina K_3	22,28	4,14	22,26	4,12
			25,53	4,73
			27,58	5,11
			30,43	5,64
			32,06	5,94
			33,68	6,24

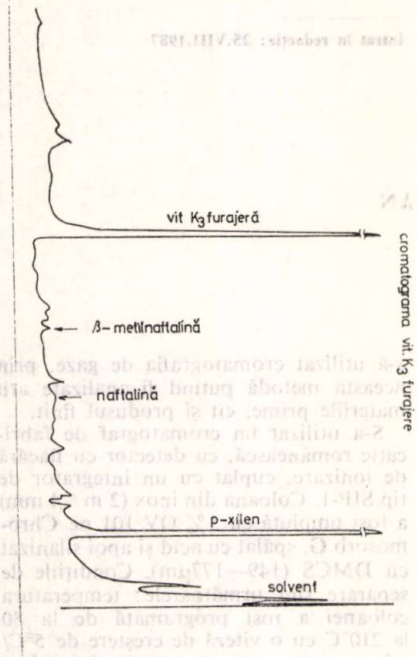


Fig. 1. Cromatograma unei probe de vitamină K_3 furajeră.
Coloană de inox (2 m × 4 mm) umplută cu 5% OV 101 de Chromosorb G spălat cu acid și silanizat cu DMCS (149—177 m).

Tabelul 3

VALORILE R_f ALE COMPONENȚILOR STUDIAȚI

Component	Eluent			
	$CHCl_3$	C_6H_6	MeOH—C_6H_6 1:2	MeOH—C_6H_6 1:4
Menadiona	84	44	97	96
β-metilnaftalina	100	96	100	100
Menadiona Na-bisulfit	0	0	70	37

Cromatografia pe strat subțire.

În vederea cromatografierii pe strat subțire a vitaminelor K_3 (injectabilă și furajeră), alături de β-metilnaftalină, s-au folosit plăci Merck gata preparate, cu silicagel și indicator de fluorescență. Dintre fazele mobile utilizate, cele mai bune rezultate s-au obținut cu cloroform, benzen și amestecul metanol-benzen (1:2 și, respectiv, 1:4 v/v). Proba de analizat a avut o concentrație de 1% în metanol. Vizualizarea zonelor s-a realizat prin expunerea plăcilor developate la o lampă UV, la 254 nm. Valorile $R_f \times 100$ obținute sînt redate în tabelul 3.

După cum se observă, β-metilnaftalina migrează, în toate cazurile, în frontul eluentului.

Totodată, din analiza cromatogramelor obținute se constată că probele de vitamina K_3 furajeră și injectabilă sînt suficient de pure.

Determinarea spectrofotometrică a vitaminei K_3 injectabilă

În vederea determinării cantitative a vitaminei K_3 injectabile s-a ales metoda spectrofotometrică, datorită faptului că aceasta prezintă benzi de absorbție în UV la următoarele lungimi de undă: 231 și 267 nm.

Pentru determinare s-a ales lungimea de unde $\lambda = 267$ nm .

Liniariatea dintre concentrație și absorbanță este respectată pentru domeniul de concentrație 0,004—0,04 mg/ml, așa cum se vede din figura 2. Eroarea de determinare, pentru o probă de 0,8 mg a fost de 5%.

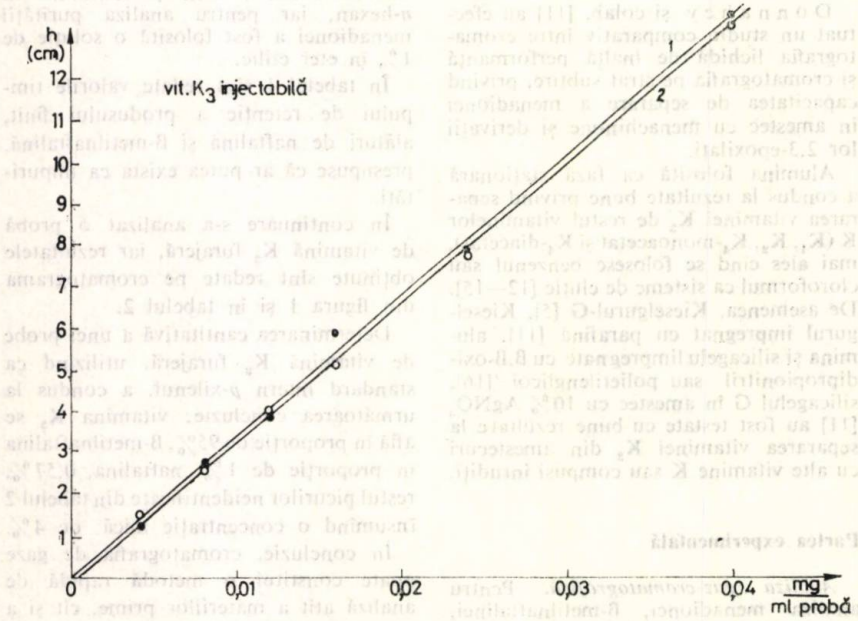


Fig. 2. Dreapta de calibrare a vitaminei K_3 injectabilă, $\lambda = 267$ m.

(Urmare bibliografie la p. 633)

noutăți pe meridiane

conjunctură economică

Agricultura la începutul mileniului al III-lea și chimia

Secolul al XXI-lea — secolul agriculturii. În ultimii 20 de ani, tehnologia a cunoscut un avînt extraordinar în agricultură, stimulată de cerințele de produse alimentare ale unei populații în continuă creștere demografică. Se poate aprecia, din această perspectivă, dacă tehnologia dezvoltată și aplicată a fost sau nu corectă.

Obstacolele majore în calea lărgirii aplicării acestor tehnologii în țările în curs de dezvoltare — care aveau cea mai mare nevoie de ele — le-au constituit restricțiile transferului de tehnologii și alte restricții de natură economică.

În ultimii ani, transferul de informații a început să fie mai activ și, ca urmare, și agricultura mai eficientă. Aceste realizări, privite la nivelul economiei mondiale, trebuie puse în legătură cu eliminarea subsidiilor guvernamentale și a practicilor protecționiste și, în consecință, un volum ridicat de investiții este așteptat să se realizeze în sectorul agro-industrial al țărilor în curs de dezvoltare.

Aplicarea tehnologiilor moderne în agricultura țărilor în curs de dezvoltare va întări autoaprovizionarea acestora cu produse alimentare de bază și, ca urmare, țările dezvoltate își vor pierde poziția lor dominantă în comerțul mondial cu cereale, comerț ce va deveni, mult mai redus ca volum.

Mijlocul principal de a determina realizarea unor succese ferme în introducerea tehnologiilor în agricultura țărilor în curs de dezvoltare îl constituie informația tehnologică, propagarea acesteia. Combinarea factorului comunicații cu factorul informații, cuplați cu know-how vor putea duce, în următorii ani, la un volum mai mare de cunoștiințe în mediul rural.

Pe această bază, se poate presupune că, la sfîrșitul secolului al XX-lea tehnologia avansată va fi extinsă în toate țările din lume: distorsiunile și debalanțările în producția și consumul agricol — care au caracterizat ultimii zeci de ani — vor fi reduse în mod drastic.

Secolul al XXI-lea va deveni secolul agriculturii în care îmbunătățirea calității vieții în mediul rural va deveni realitate, chiar în țările cele mai înapoiate (astăzi) și cu populație densă.

Agricultura și chimia la sfîrșitul secolului al XX-lea. După anul 1990, nu sînt de așteptat descoperiri tehnologice majore în agricultură, dar apare clar că volumul cunoștințelor tehnologice va fi mai larg aplicat decît în prezent.

Criza actuală de surplus de cereale va dispare, mai ales ca urmare a programelor de autoaprovizionare a țărilor astăzi importatoare de cereale (ca U.R.S.S. de pildă).

Creșterea lentă, dar constantă, a suprafețelor agricole irigate va reduce riscul recoltelor slabe în zonele cu regim pluvial critic. Calitatea semințelor se va îmbunătăți ca și tehnicile agricole. Ca urmare, vor crește producția și consumul de îngrășăminte, se va reduce plivitul mecanic și va crește calitatea produselor agroalimentare. Deoarece la ansamblul economiei mondiale nu sînt prevăzute creșteri notabile în viitor, se vor manifesta, în continuare, restricții la consumul de petrol; nu se întrevăd schimbări semnificative în disponibilitățile resurselor energetice pînă la finele acestui secol.

Scenariul pentru secolul al XXI-lea. Secolul al XXI-lea va cunoaște schimbări majore în aprovizionarea cu energie. Cărbunele și uraniul care constituie rezerve imense — privite la timpul prezent — nu vor mai prezenta importanță la sporul de energie, din cauza problemelor mari de poluare a mediului și de securitate a acestuia. Încep să devină importante sursele energetice provenite din agricultură. Alcoolii vor înlocui hidrocarburile, acestea din urmă își vor pierde treptat importanța. Energia solară și eoliană, sistemele de valorificare a acestora vor deveni foarte răspîndite, jucînd un rol tot mai important în energetică și economie. Energia obținută din resurse regenerabile va fi mai rațional exploatată.

Agricultura și producția agricolă. Pornind de la o populație globală de circa 4 mrd. locuitori înregistrați în anul 1975, la o speranță de viață din ce în ce mai ridicată, cuplată cu o scădere a ratei de naștere, rezultă o creștere medie anuală a populației globului de 1,5%, determinînd ca în perioada 2020—2030, populația să ajungă la 8 mrd. locuitori. Ceva mai tîrziu, în secolul al XXI-lea, populația se va stabiliza în jurul a 10 mrd. locuitori.

Folosind practic aceeași suprafață agricolă ca și astăzi, agricultura va trebui să asigure alimentele și energia pentru acești 8 mrd. oameni. Potențialul pentru a îndeplini această sarcină este mare, posibilitățile ce le oferă tehnologiile avansate în creșterea producției agricole (în creșterea productivității în agricultură) ar putea să se concretizeze în dublarea producției în următorii 30—50 de ani, rezolvîndu-se astfel, necesarul de hrană și de energie.

O circulație mai bună a informațiilor, creșterea gradului de automatizare și robotizare vor ușura tehnicile de irigare, controlul bolilor, aplicarea îngrășămintelor chimice etc. aducînd economii în agricultură și raționalizînd apa de irigație. Plivitul și culesul vor fi mecanizate și automatizate. Sistemele de irigație asistate de calculator se vor baza pe informații continue despre calitatea solului și despre nevoile de apă ale plantelor; pe această bază, se va putea majora aria irigată în agricultură fără o creștere liniară a costurilor și a consumului de apă de irigație. Posedarea pămîntului va continua să devină un factor secundar în producția agricolă; țările cu resurse naturale abundente de pămînt, își vor pierde avantajul în favoarea acelor țări care vor utiliza mai bine tehnologia prin agricultura cu caracter intensiv.

Îmbunătățirea informatizării și înțelegerea mecanismelor genetice vor fi legile de bază ale dezvoltării agriculturii asistată de biopesticide și de biosensori—ultimii permițînd diagnoza rapidă a bolilor plantelor.

Fixarea naturală a azotului de către plante va fi extinsă la o diversitate largă de specii, inducînd o varietate largă de avantaje economice și tehnice (inclusiv ameliorarea calității mediului înconjurător) și schimbări semnificative în structura industriei de îngrășăminte chimice.

Progrese ce se așteaptă a fi obținute în crearea de specii de plante datorate manipulărilor genetice vor duce la îmbunătățirea capacităților de a absorbi lumina prin fotosinteză, amplificînd astfel randamentele de creștere a recoltelor.

Utilizarea substanțelor agrochimice. Schimbări fundamentale în principiile utilizării îngrășămintelor chimice nu sînt previzibile deoarece cererile plantelor în substanțe nutritive rămîn aceleași. Tendința dominantă în preocupările cercetătorilor arată că principalele eforturi vor fi îndreptate spre cercetarea eficienței asimilării substanțelor nutritive de către plante și reducerea totalului de substanțe fertilizante consumate.

Utilizarea varietăților de plante de înalt randament va necesita cantități din ce în ce mai mari de elemente nutritive. De evidențiat că, la nivelul cunoștiințelor actuale și al tehnicii prezente, circa 50% din îngrășămintele chimice azotoase și 65% din cele fosfatice se pierd în sol, nefiind reținute de către plante. Se speră că prin perfecționarea modalității de aplicare, prin controlul ierburilor (care consumă la rîndul lor, îngrășăminte chimice), prin reglarea umidității solului și printr-o mai corectă definire a pierderilor la aplicare, va fi posibilă o creștere a eficienței utilizării îngrășămintelor chimice, astfel ca o dublare a disponibilului de substanțe fertilizante să se facă pe această cale.

Disponibilitatea substanțelor fertilizante de tipul P, K și S va fi, în continuare, pusă în legătură cu rezervele cunoscute, care sînt suficiente să asigure necesarul viitor de consum al agriculturii.

Azotul intră în categoria resurselor regenerabile. Pentru a maximiza recircularea azotului în terenul arabil va fi necesar să se prezerve solul, să se protejeze și să se îmbogățească partea organică din sol și să se extindă aplicațiile fixării biologice ale azotului atmosferic pentru a se reduce dependența agriculturii de îngrășămintele chimice azotoase, care sînt produse puternic energointensive.

Principalele produse chimice consumate în prezent de către agricultură — îngrășăminte cu azot ca amoniacul și ureea vor fi supuse perfecționării tehnologice, deoarece prețul și disponibilitatea hidrocarburilor din care se produc vor pune probleme în viitor. Scheme tehnologice de resurse alternative de materii prime pot fi avute în vedere, cu atît mai mult cu cît acestea sînt deja cunoscute: se au în vedere înlocuiri de tipul petrol/gaze naturale cu cărbuni, hidrogen organic cu hidrogen provenit din apă, prin electroliză, procesul sintezei amoniacului nu va mai fi critic pentru consumul energetic.

În domeniul pesticidelor, și erbicidelor, preocupările se vor axa și concretiza în elaborarea de noi clase de substanțe (inclusiv de tip hormonal) pentru controlul selectiv al ierburilor și dăunătorilor plantelor. În ce privește aratul și plivitul, substanțele chimice vor interveni activ, reducînd condiționarea solului pe cale mecanică.

Fertilizer International, nr. 255, nov. 1987, p. 29.

G.M

Exportul și importul de produse chimice ale R. F. Germania, în perioada 1986–1987

Tabelul 1 redă structura exportului și a importului de produse chimice ale R. F. Germania pe perioada 1986–1987, privită pe zone geografice. Se poate considera că datele înregistrate în tabel pot da unele informații despre fluxul produselor chimice pe piața mondială, cunoscînd rolul însemnat ce-l are R. F. Germania în producția și comerțul mondial de produse chimice.

Pe totalul balanțelor de import și export, se constată o scădere ușoară, de circa 3% în perioada 1987/1986.

Scăderi importante ale volumului importului și exportului de produse chimice sînt înregistrate de țări cu dificultăți financiare, fiind evidentă constantarea că, uneori, restrîngerea volumului de produse importate se conjugă cu diminuarea potențialului de export. Aproape 70% din totalul importului de produse chimice ale R. F. Germania este asigurat de țările membre ale Comunității Economice Europene, zonă în care se exportă 54% din volumul total de export al R. F. Germania.

Chemische Industrie, nr. 11, nov. 1987, p. 13.

G.M.

Evoluții în producția și consumul îngrășămintelor chimice în Asia

Utilizarea îngrășămintelor chimice este pusă în legătură cu recunoașterea lor ca instrument pentru creșterea producției agricole. Cu o creștere rapidă a populației, care reprezintă jumătate din cea a globului pămîntesc, nevoile de alimente ale Asiei cresc mult mai rapid decît în oricare altă parte a lumii. În unele din aceste țări, a crescut și venitul pe locuitor, creîndu-se astfel condiții pentru cereri suplimentare de alimente de bună calitate.

Cu 20 de ani în urmă, Asia era bîntuită de foamete; în prezent țări, precum China, India, Indonezia își asigură necesarul de cereale și au și un surplus pe care-l oferă pe piața mondială.

Tabelul 1

IMPORTUL ȘI EXPORTUL DE PRODUSE CHIMICE ALE R. F. GERMANIA ÎN ANII 1986 ȘI 1987, PERIOADA IANUARIE AUGUST, MII DM

Țara	Import			Export		
	1986	1987	±%	1986	1987	±%
Franța	4 305,8	4 205,4	−2,3	5 380,5	5 201,8	−3,2
Benelux	3 756,8	3 381,7	−11,6	3 537,2	3,560,3	+0,7
Olanda	5 042	4 866,7	−3,7	4 581,4	4 568	−0,3
Italia	1 672	1 793,3	+7,5	4 920,8	5 012	+4,1
Marea Britanie	2 687,9	2 778,5	+3,4	3 578,1	3 667,9	+2,6
Irlanda	282,9	253,8	−10,3	292,2	260,3	−10,9
Danemarca	332,7	325,1	−2,3	1 063,2	1 000,9	−5,8
Grecia	14,2	15,1	+6,8	455,5	435,5	−4,8
Portugalia	91,8	67,3	−26,2	384,8	417,5	+8,5
Spania	352,9	363,3	+2,9	1 263,3	1 396,8	+0,6
TOTAL C.E.E.	18 539	17 994	−2,9	25 452	25 519	+0,3
Austria	743,5	724,4	−3,0	2 053,6	2 084,7	+1,5
Elveția	1 938,5	1 945,5	+0,4	2 546,3	24 018,4	−5,0
Norvegia	204,9	170,0	−16,7	418,2	363,5	−13,1
Finlanda	164,7	137,1	−16,8	564,2	547,7	−2,9
Suedia	431,6	400,4	−7,2	1 070,1	1 059,5	−1,2
TOTAL A.E.L.S.	3 487	3 279	−3,1	6 676	6 492	−2,7
S.U.A.	2 516	2 318	−7,9	2 918,9	2 848,6	−2,4
Japonia	1 104,7	1 205,3	+7,1	1 520,3	1 563,6	+2,8
U.R.S.S.	160,6	130,8	−18,6	1 219	1 116,7	−8,4
Polonia	88,9	83,5	−6,1	346,6	328	−5,4
Cehoslovacia	198,1	182,0	−9,1	318,4	332,9	+4,5
Ungaria	115,5	104,5	−8,2	523,0	454,2	−12,4
TOTAL EUROPA EST	699,8	593,7	−15,2	2 744,1	2 535,1	−7,6
TOTAL ASIA	230,6	203,7	−11,7	436,3	387	−11,8
TOTAL ȚĂRI O.P.E.C.	131,8	123,9	−6,9	1611,9	1 369	−15,1
AMERICA DE SUD	218,8	161,1	−24	1 054,5	876,9	−14,4
TOTAL MONDIAL	27 959	26 925	−3,17	48 881	47 556	−2,7

Concomitent cu expansiunea economică a Coreei de Sud, Taiwanului, Japoniei, s-a extins mult și utilizarea îngrășămintelor chimice în toată zona. Această expansiune a utilizării substanțelor fertilizante de proveniență chimică s-a evidențiat după anul 1965, cînd îngrășămintele chimice azotoase au devenit disponibile, ca urmare a perfecționării tehnologiei de sinteză a amoniacului și a celorlalte sorturi de îngrășăminte chimice azotoase.

Consumul îngrășămintelor chimice cu azot a cunoscut o creștere, în perioada 1938—1965, liniară, iar ulterior creșterea a devenit exponențială: astfel, dacă în anul 1975 s-au consumat 7 mil. t s.a., în anul 1980 consumul a ajuns la 22 mil. t, aproximîndu-se că va atinge 33 mil t în anul 1990.

Specific agriculturii țărilor din Asia sînt culturile de orez în regim inundat, ceea ce impune unele particularități tipologice îngrășămintelor chimice utilizate. Pentru perioada viitoare, consumul de substanțe fertilizante va depinde de:

— suprafața arabilă nu mai poate fi extinsă: în prezent gradul de utilizare a suprafeței potențiale arabile este de 79%, pînă în jurul anului 2 000, acest grad de utilizare va putea fi majorat numai pînă la 87%;

— populația va crește în continuare;

— cererea de alimente va crește mai repede decît populația, deoarece crește venitul pe locuitor, iar alimentația tradițională a popoarelor asiatice se bazează mai ales pe cereale;

— potențialul de consum pentru îngrășămintele de tipul celor compoundate NPK se dublează în perioada 1971/1972 și 1991/1992. În cazul îngrășămintelor chimice cu azot, Asia are un rol predominant pe piața mondială, rol care a început cu anul 1970; după anul 1980 a devenit dominant rolul Asiei și pe piața îngrășămintelor fosfatice. Pe piața sorturilor cu K_2O, rolul dominant se va manifesta după anul 2 000. În tabelul 1, se redă consumul actual și de perspectivă de îngrășăminte chimice al Asiei, comparativ cu consumul mondial, față de care se înregistrează creșteri la toate categoriile de îngrășăminte, în perioada 1987—1997. În perioada 1971/1972 — 1986/1987, Asia a reprezentat 57% din sporul volumului de îngrășăminte chimice cu azot de pe piața mondială, 50% din cea a îngrășămintelor cu fosfor și 25% din sporul îngrășămintelor cu potasiu comercializate pe perioada raportată, pe piața mondială. Ca perspectivă a pieței mondiale, ponderea Asiei în totalul comerțului cu îngrășăminte chimice azotoase va rămîne relativ constantă (tabelul 2), în schimb, se vor modifica ponderile în piața

Tabelul 1

CONSUMUL ACTUAL ȘI ÎN PERSPECTIVĂ DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE ÎN ASIA ȘI TOTAL MONDIAL, MIL. t AZOT

Tipul	Zona	1971/72	1986/87	1991/92	1996/97
Azot	mondial	33,4	71,2	81,4	89,2
	Asia	7,8	29,5	35,4	40,3
	Asia/mondial, %	23,4	41,4	43,5	45,2
P_2O_5	mondial	21,1	33,9	39,3	44,1
	Asia	3,1	9,5	12,9	16,4
	Asia/mondial, %	14,7	28,0	32,8	37,2
K_2O	mondial	12,3	26,1	29,3	32,6
	Asia	1,3	3,4	4,8	6,1
	Asia/mondial, %	7,5	13,8	16,4	18,6

Tabelul 2

PONDEREA ASIEI PE PIAȚA MONDIALĂ A ÎNGRĂȘĂMINTELOR CHIMICE, % DIN TOTALUL ÎNGRĂȘĂMINTELOR CHIMICE

Sortimentul	1971/1972—1986/1987	1986/1987—1991/1992	1991/1992—1996/1997
Azotoase (N)	57,4	57,8	57,7
Fosfatice (P_2O_5)	50,0	63,0	72,0
Potasice (K_2O)	26,1	37,5	40,0

îngrășămintelor potasice și fosfatice, în sensul majorării acestor ponderi, ceea ce va reprezenta 73%, din sporul cererii mondiale de îngrășăminte fosfatice și 40% din cea a îngrășămintelor potasice în perioada 1991/92 — 1996/97.

Grupul de lucru pentru îngrășăminte al Băncii Mondiale FAO/UNIDO (Working Group on Fertilizer of FAO/UNIDO World Bank) a apreciat cererea de îngrășăminte chimice mondiale pe perioada 1985/86 — 1991/92, pe zone geografice și structură sortimentală conform datelor din tabelul 3.

Cînd se fac aprecieri de perspectivă pentru consumul îngrășămintelor chimice din Asia (și nu numai din Asia) trebuie luați în seamă următorii factori:

— schimbările în dieta populației (diversificare previzibilă către consumul de fructe, legume, carne) vor impune și modificări în structura îngrășămintelor chimice prin intermediul modificărilor tipurilor de culturi agricole;

— diversificarea culturilor agricole va duce și la apariția de cerințe și pentru alți componenți fertilizanți decît tipurile uzuale de N, P, K și anume Mg, S, Ca, micronutrienți;

Tabelul 3

PONDEREA ÎN CONSUMUL MONDIAL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE, PE STRUCTURA ACESTORA, A PRINCIPALELOR ZONE GEOGRAFICE ÎN PERIOADA 1971/72—1991/92, %

Zona/perioada	N			P_2O_5			K_2O		
	71/72	81/82	91/92	71/72	81/82	91/92	71/72	81/82	91/92
Asia	23,4	35,6	45,5	14,7	23,2	32,8	7,5	11,7	16,0
Europa de Est și U.R.S.S.	25,7	23,2	22,4	12,8	28,2	29,2	33,5	36,4	34,0
Europa Occidentală	20,4	15,4	13,4	27,0	16,8	13,2	28,9	20,9	18,0
America de Nord	13,8	18,2	12,9	23,3	16,8	11,5	23,7	12,6	17,0
America Latină Africa, Oceania	7,7	7,6	7,8	12,3	15,0	13,3	6,4	8,3	13,0

— dimensiunea medie a unei ferme agricole determină infrastructura necesară depozitării-transportului și aplicării îngrășămintelor chimice ca și oportunitatea aplicării sortimentului cel mai potrivit la timpul și recolta cea mai potrivită. Asia rămîne o zonă cu suprafață mică per fermă agricolă (de 0,5—3,0 ha/fermă), ceea ce înseamnă că la distribuirea îngrășămintelor trebuie luați în seamă sute de milioane de fermieri și aplicat perceptul „îngrășămîntul potrivit, la locul potrivit și la timpul potrivit";

— Asia rămîne foarte receptivă la inovații și înnoiri în materie de îngrășăminte chimice, ceea ce explică, de altfel, și progresele făcute de Asia în domeniul agriculturii.

Trebuie înțeles, în final, că atunci cînd se vorbește de Asia este vorba, în realitate de numai cîteva țări și anume China, India, Indonezia și Pakistan; numai China și Indonezia consumă împreună 70% din întreaga cantitate de îngrășăminte chimice utilizate în întregul continent.

Fertilizer International, nr. 255, nov. 1987, p. 33.

G.M.

Tratatul internațional de reducere a emisiilor de SO_x

După mai mulți ani de negocieri, tratatul pentru reducerea emisiilor de SOx cu cel puțin 30% și evitarea deplasării acestora dincolo de granițele naționale a intrat în vigoare la data de 2 sept 1987. Prima versiune a tratatului a fost prezentată în anul 1979 Comisiei Economice pentru Europa a Națiunilor Unite de la Geneva.

Constatînd marile pagube cauzate de SO_x emis în atmosferă (poluarea aerului, afectarea resurselor naturale vitale sau de importanță deosebită pentru economie etc), proiectul de tratat evidențiа urgența intensificării eforturilor pentru coordonarea strategiilor și politicilor naționale în cadrul C.E.E. pentru a reduce efectele emisiilor de sulf la nivelul normativelor naționale.

La Helsinki, în anul 1985, 21 de țări (Austria, Belgia, Bulgaria, Canada, Cehoslovacia, Danemarca, Finlanda, R.D. Germană, R.F. Germania, Ungaria, Italia, Lichtenstein, Luxemburg, Olanda, Norvegia, Suedia, Elveția, Ucraina U.R.S.S. și Belorusia) au semnat acest tratat.

La data de 2 septembrie 1987 tratatul a fost ratificat de 16 membri și a intrat în vigoare. Țările care nu au ratificat tratatul sînt: Belgia, R.D. Germană și Italia.

Tratatul cheamă țările semnatare să reducă emisiile de SO_x din interiorul țărilor lor cu cel puțin 30%, cel mai tîrziu pînă în anul 1993; compararea se face cu nivelul atins în anul 1980. Națiunile semnatare recunosc necesitatea ca fiecare din ele să studieze, la nivel național, necesitatea de a evita migrarea în afara granițelor a emisiilor de sulf, iar nivelul acestora să se reducă continuu. Fiecare țară trebuie să transmită anual Biroului Executiv al Convenției, nivelul propriu al emisiilor de SO_x și bazele de date ce au servit la calculul acestora.

Pe lista țărilor care nu apar la semnatari, se înscriu țări precum S.U.A. și Anglia. Guvernul Marii Britanii a explicat lipsa delegațiilor săi de la ratificarea Tratatului prin aceea că nu au fost luate în considerare și măsurile de reducere a emisiilor de SO_x măsuri, întreprinse în Marea Britanie anterior intrării în vigoare a Tratatului, ceea ce a însemnat efectuarea unor eforturi mari făcute în acest scop, eforturi ce depășesc pe cele ce le fac alte state în această perioadă. Marea Britanie consideră că poate îndeplini prevederile înscrise în Tratat, dar nu poate garanta o anumită dată calendaristică pentru aceste realizări.

Se menționează că Marea Britanie și-a redus între anii 1970—1983 concentrația de SO_x cu 40%, în aceeași perioadă, reducerea concentrației de SO_x în S.U.A. a fost de 26%. Marea Britanie și S.U.A. fac eforturi de reducere, în continuare, a concentrației de SOx din atmosferă, prin reducerea debitului emisiilor poluante deversate în mediul înconjurător.

Recent, în Marea Britanie s-a aprobat un plan ce prevede alocarea unor fonduri de 600 mil lire pentru reducerea conținutului de SO_x în gazele descărcate în atmosferă de două din cele mai mari centrale termo-electrice ce funcționează pe bază de cărbune și unde se va aplica procedeul de desulfurare în fază gazoasă a gazelor arse. Ca urmare a acestui plan, cantitatea de SO_x se va reduce cu 14% pînă în anul 1997. O altă centrală termo-electrică cu puterea instalată de 4 000 MW, una din cele mai puternice din Europa, va fi pusă în funcțiune în anul 1993 și va utiliza, pentru reținerea SOx, tehnologia cu calcar/gips.

O altă centrală termo-electrică va fi prevăzută cu echipament de desulfurare și va deveni operativă în anul 1995; această centrală este amplasată în localitatea Merseyside. La alte două centrale, care produc împreună 15% din totalul de electricitate al Marii Britanii și care sînt supuse unui program propriu de modernizare în vederea reducerii emisiilor poluante, va avea ca urmare reducerea cu 360 000 t/an SO_x.

Departamentul Mediului Înconjurător din Marea Britanie își propune să reducă și emisiile de NO_x descărcate de CET-uri în atmosteră. Se are în vedere alocarea a 170 mil lire sterline pentru reducerea poluanților de tipul NOx cu 40% pînă în anul 2 000. Se va acționa pentru modificarea sistemelor de ardere la 12 CET-uri.

În S.U.A., se apreciază că emisiile de SOx provenite din procesele de ardere a cărbunelui sînt cu 3% mai reduse în anul 1986 față de anul anterior, scăzînd de la 15,7 mil t în anul 1985 la 15,2 mil t în anul 1986.

Sulphur, nr. 193, nov/dec. 1987, p. 20.

G.M.

• tehnico-ştiinţifice

Catalizatori de joasă temperatură (LTS) pentru sinteza amoniacului

Obţinerea hidrogenului — materie primă pentru sinteza amoniacului — se bazează pe reacţia: $CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$, $\Delta H = -9{,}8$ kcal/mol, reacţie favorizată de temperaturi scăzute; creşterea presiunii parţiale a aburului (H_2O din reacţia de mai sus) favorizează creşterea randamentului conversiei. Reacţia de formare a hidrogenului este facilitată de prezenţa catalizatorilor.

În prezent, reacţia de conversie a CO se petrece în două trepte; în prima treaptă în prezenţa unui catalizator pe bază de Fe—Cr, care este utilizat de peste 70 ani în industria amoniacului. Asemenea catalizatori sînt relativ insensibili la acţiunea otrăvurilor, dar au o activitate scăzută şi trebuie să fie operaţi la temperaturi relativ ridicate (350—470°C). În acest caz, efluentul gazos părăseşte reactorul la temperatură ridicată (HTS) cînd conţine încă circa 3% monoxid de carbon nereacţionat.

În treapta următoare, efluentul gazos este alimentat într-un reactor în care se găseşte catalizator foarte sensibil şi foarte activ; acest tip de catalizator a fost elaborat cu 25 de ani în urmă, reactorul este operat la temperatură mai joase decît în cazul precedent, la 200—250°C şi ca urmare, conţinutul de CO se reduce sub 0,3%.

Reducerea conţinutului de CO nu interesează numai procesul de sinteză a NH_3, dar influenţează direct eficienţa transformării hidrocarburilor—materii prime — în hidrogen. Această eficienţă depinde, în mare măsură, de capacitatea catalizatorilor din faza LTS (de joasă temperatură) de a înlocui cît mai mult CO cu hidrogen.

Pentru fiecare moleculă de CO ce trece prin reactorul de LTS nu se pierde numai o moleculă din producţia de hidrogen, dar se pierd alte trei molecule de hidrogen în faza de metanare, după reacţia:

$$CO + 3H_2 \rightleftarrows CH_4 + H_2O$$

Se consideră, astfel, că reducerea cu 1/10 a procentului de CO ce părăseşte reactorul LTS reprezintă 1% din totalul producţiei de NH_3 suplimentară obţinută pe această cale; devine evidentă importanţa ce o prezintă faza de LTS şi, implicit, a calităţii catalizatorilor, pentru eficacitatea procedeului. I se cere catalizatorilor din faza de LTS să fie stabili, să aibă viaţă utilă îndelungată şi o bună rezistenţă la otrăvire.

Compoziţia catalizatorilor. Eforturile cercetătorilor şi tehnologilor au fost îndreptate spre elaborarea de compoziţii de catalizatori care să asigure o perioadă de funcţionare cît mai îndelungată. Pentru acest obiectiv, s-a adăugat în compoziţia catalizatorilor componentul Cu, care conferă stabilitate catalizatorului.

Cuprul este introdus în compoziţia catalizatorului sub formă de Cu-cristal, formînd, un suport stabil. Catalizatorul propriu-zis, pentru faza LTS, este compus din oxizi metalici; în condiţiile de reacţie compuşii cuprului sînt reduşi la Cu metalic, sub formă de cristalite active în procesul de reacţie.

Cristalitele de Cu formate în reactor nu trebuie să se sinterizeze şi nici să-şi piardă activitatea în timpul funcţionării la temperaturi de 200—250°C şi, bineînţeles, trebuie păzit de contactul cu otrăvurile existente în fluxul gazelor de reacţie.

Mulţi catalizatori tip LTS sînt formaţi din Cu distribuit pe un pat dintr-un amestec de $ZnO + Al_2O_3$. Pentru suportul catalizatorului, există o alternativă; se înlocuieşte Al_2O_3 cu Cr_2O_3.

Activitatea şi viaţa catalizatorilor. Activitatea catalizatorilor din reactorul LTS depinde de suprafaţa specifică a cuprului care vine în contact cu gazul de reacţie. Aceasta este în funcţie de cantitatea totală de Cu, de dimensiunea cristalitelor şi de dimensiunea peletelor catalizatorului.

După primele săptămîni de operare, proprietăţile catalizatorilor se stabilizează, rămînînd constante pe perioada activă a vieţii lui. O activitate iniţială ridicată a catalizatorului trebuie judecată în context cu alte proprietăţi; de pildă, o suprafaţă activă iniţial mare a catalizatorului poate ulterior să fie redusă prin sinterizare. Un alt catalizator, cu o activitate iniţială scăzută, dar care ulterior se dovedeşte stabil la performanţe ridicate, creşte eficienţa economică a procesului tehnologic şi este preferat altui catalizator cu o activitate iniţială foarte ridicată, dar care ulterior are performanţe mediocre.

În majoritatea instalaţiilor industriale actuale, se înregistrează o durată de viaţă a catalizatorilor, depuşi într-un singur strat, de aproximativ 3 ani: mărimea perioadei depinde însă şi de proiectul instalaţiei, de concentraţia în substanţe toxice pentru catalizatori şi de fluctuaţiile acestei concentraţii.

Este important să se prognozeze momentul cînd şarja de catalizator va trebui să fie înlocuită din cauza procesului normal de dezactivare în timp. Aceasta se realizează prin măsurarea temperaturilor în stratul de catalizator şi prin urmărirea concentraţiei CO în efluentul gazos ce iese din reactorul LTS.

Otrăvirea catalizatorului. În tabelul 1, sînt evidenţiate unele dintre cele mai cunoscute substanţe dezactivante (otrăvuri, substanţe toxice) pentru catalizatori tip LTS. Dintre aceştia, sulful este cel mai „activ", acţionînd prin chemosorbţie pe suprafaţa activă a Cu urmată de creşterea dimensiunilor cristalitelor şi de formarea unor compuşi chimici între sulf şi metal.

Clorul şi silicea (silicaţii) formează pe suprafaţa catalizatorului compuşi de tipul clorurilor, care au o temperatură de topire scăzută, favorizînd, în timpul funcţionării instalaţiei, sinterizarea cristalitelor.

La darea în funcţiune a unui catalizator, acesta poate fi contaminat cu impurităţile din gazul de proces: de exemplu, H_2S poate fi absorbit ca un strat pe suprafaţa activă a metalului la o presiune parţială mai mică decît cea cerută pentru formarea sulfurilor metalice. Deoarece echilibrul termodinamic indică că hidrogenul sulfurat reacţionează preferenţial pentru a forma ZnS, atunci, în compoziţia cristalitelor din reactor, în faza de LTS se introduce şi Zn astfel ca H_2S adsorbit

Tabelul 1

SUBSTANŢE TOXICE PENTRU CATALIZATORII TIP LTS

Otrava	Sursa posibilă de contaminare	Efectul asupra catalizatorilot tip LTS
Sulf	materia primă aburul de conversie agentul de răcire (quench) uleiul de lubrifiere catalizatorii de tip HTS	acoperă suprafaţa activă a cuprului
Clor	materiile prime aburul de conversie agentul de răcire (quench) uleiul lubrifiant aerul din reformerul secundar	favorizează creşterea cristalitelor de cupru
Silice	aburul de conversie agentul de răcire (quench) metale din suportul catalizatorului	blocarea fizică a porilor catalizatorilor

pe suprafața Cu să fie treptat transformat în ZnS, prin reacția:

$$H_2S + ZnO = ZnS + H_2O$$

și să lase Cu neblocat, apt a fi folosit drept catalizator, în continuare. În stratul de catalizator pe suport de ZnO s-a găsit un conținut de 3—4% sulf sub forma de ZnS; viața catalizatorilor care conțin ZnS este mai lungă decît a acelora lipsiți de acest component.

Prezența clorurilor în gazul de reacție poate pune probleme foarte serioase, deoarece temperaturile de topire scăzute ale ZnS și CuS afectează negativ calitatea funcțională a catalizatorilor. Un catalizator cu o bună absorbție a sulfului poate fi eficient și în cazul absorbției clorurilor, maximizîndu-se astfel, viața activă a catalizatorilor, deoarece clorurile se absorb mai ușor cînd sulful a fost îndepărtat din partea superioară a stratului de catalizator.

Este important să se dozeze corect cantitatea de Al_2O_3 în compoziția catalizatorului. Deoarece clorurile absorbite sînt solubile, suprafața catalizatorului poate fi umezită și, pe această cale, dezactivată. Cu scopul reducerii costului energiei la faza de reformare, s-a găsit o valoare optimă a raportului între abur/carbon care trebuie să fie menținut la valoarea 3.

La o concentrație de ordinul sutelor de părți per milion etilenă în gazul de reacție, aceasta poate dezactiva catalizatorul din treapta LTS.

Este important să se aleagă cu grijă catalizatorii din cele două trepte de reacție (HTS și LTS), astfel ca proprietățile lor să fie complementare.

Stratul de gardă (de protecție). Un bun catalizator tip LTS absoarbe otrăvurile într-un strat situat la partea de sus a patului de catalizator; de aici, clorurile solubile pătrund în patul de catalizator, dezactivîndu-l. Devine evident că amplasarea unui strat de gardă va proteja patul de bază de catalizator. Stratul de protecție poate fi îndepărtat ori de cîte ori este nevoie contribuind astfel la creșterea eficienței fazei de reacție. Timpul proiectat pentru viața catalizatorilor din stratul de gardă este, uzual de 1 an.

Proiectarea și alegerea catalizatorilor din stratul de gardă nu este ușoară: este important ca acesta să aibă o capacitate mare de absorbție a otrăvurilor și să evite trecerea lor în patul de bază de catalizator. Formulări în care cantitatea de ZnO este redusă vor absorbi mult mai puține otrăvuri decît un strat de gardă cu conținut mare de ZnO.

Metoda obișnuită pentru analiza performanțelor catalizatorilor LTS constă în observarea declinului conversiei CO; stratul de catalizator se schimbă cînd concentrația CO ce părăsește catalizatorul este egală cu cea intrată în strat. Stratul de gardă, deci, are ca obiectiv să absoarbă otrăvurile și să asigure ca faza de conversie să se desfășoare în condiții de siguranță tehnologică și de eficiență economică. Este important să se analizeze rezultatele obținute din operarea diferitelor șarje de catalizator pentru a se obține corelații necesare între prezența otrăvurilor în gazele de proces, capacitatea catalizatorului de a absorbi aceste otrăvuri, profilul curbelor de temperatură și dinamica temperaturii la nivelul stratului de gardă și în patul principal de catalizator.

Deoarece schimbarea stratului de catalizator de gardă presupune oprirea instalației, este posibil să se evite această oprire prin by-pass-area stratului de gardă și introducerea gazelor reactante în patul principal de catalizator, timp în care, în compartimentul stratului de gardă are loc înlocuirea stratului uzat de catalizator (faza LTS).

Încărcarea și reducerea catalizatorului. Catalizatorii pot fi aprovizionați în fază prereducă sau neredusă, ultima formă, aceea ce conține cupru neredus, fiind cea mai uzuală. Forma prereducă oferă avantajul unui timp de fabricație mai scurt și posibilitatea mai redusă ca acest catalizator să fie otrăvit în timpul fazei de reducere a CuO în instalațiile industriale.

Catalizatorul neredus este livrat în mod obișnuit în butoaie etanșe sau în containere. Înaintea încărcării în reactor, catalizatorul se verifică să nu fi suportat deteriorări de orice fel în timpul transportului. Încărcarea se face direct din butoi în reactor prin intermediul unui tub de umplere sau direct din conteiner prin deschiderea unui perete al acestuia deasupra reactorului. Căderea liberă permisă nu poate depăși 1 m. Nu este necesar să se acopere catalizatorul cu un material inert sau plasă de sîrmă, dar este important să nu se introducă în sistem (chiar în gazul de inertizare, cînd este folosit) substanțe contaminante.

Reacția exotermă a procesului de reducere a catalizatorului pune probleme de limită a concentrației agentului de reducere (CO, H_2 sau $CO+H_2$) și de alegere a unui agent de transport al CO, H_2 sau $CO+H_2$. Acest vehicul poate fi azotul sau gazul metan. Reacția de reducere are loc la temperatura de 170—180°C; catalizatorul proaspăt poate fi redus la temperaturi mai scăzute, cu o concentrație a gazului reducător de 0,5—1,0% și la o presiune de 1—15 bari. Catalizatorul prereducă este livrat cu un strat protector împotriva oxidării depus pe suprafața particulelor, ceea ce ajută ca, ulterior, gradul de reducere să ajungă la 90—95%. Unii furnizori asigură transportul catalizatorilor în butoaie etanșe sub atmosferă de azot sau gaz inert. În timpul opririi instalațiilor industriale, trebuie evitat fenomenul de condensare a umidității care umezește catalizatorul și, ca urmare, facilitează trecerea substanțelor contaminante alcaline spre patul de catalizator.

Dacă oprirea instalației este de durată mai mare, reactorul se purjează cu azot pentru evitarea condensării vaporilor de apă și reoxidarea catalizatorului cu aer. Reoxidarea este o operație urmărită intenționat pentru a reduce proprietățile piroforice ale catalizatorului — ce se manifestă cînd acesta se găsește în formă redusă — și să-l facă apt de depozitare.

Exploatarea (operarea) catalizatorului. Pe măsură ce substanțele contaminante au fost absorbite pe stratul de catalizator tip LTS, acesta aste dezactivat, apar fenomene de sinterizare, iar zona de reacție se deplasează din partea superioară a patului de catalizator către partea lor inferioară. Catalizatorul trebuie schimbat, în mod ideal, cînd începe să se reducă productivitatea și eficiența procesului.

Deplasarea zonei de reacție în stratul de catalizator poate fi urmărită prin studierea profilului curbelor de temperatură. Aceste curbe se ridică la fiecare cîteva luni, evoluția sau involuția acestor profile dau indicații despre viața catalizatorilor.

Principalii catalizatori oferiți pe piața mondială. Se evidențiază următoarele tipuri de catalizatori:

— K3—110, produs de firma BASF AG, din R. F. Germania, firmă care consideră că acest catalizator este o versiune îmbunătățită a tipului de catalizator K3-10, cunoscut pe piața mondială pentru faza de LTS din sinteza amoniacului. Catalizatorul K3-110 este oferit sub formă de tablete nereduse, cu dimensiunile de ⌀5×5 mm sau ⌀3×3 mm, restul proprietăților fiind redate în tabelul 2. Din cauza activității sale foarte

Tabelul 2

CARACTERISTICILE CATALIZATORULUI K3-110 PRODUS DE FIRMA BASF PENTRU FAZA DE LTS

Caracteristica	Valoarea
Compoziția chimică, % gr.	
Compoziția chimică, % gr.	
CuO	40
ZnO	40
Al_2O_3	circa 20
S	sub 0,01
Cl	sub 0,001
Pierderi la calcinare la temperatura de 900°C, % gr.	15
Proprietăți fizice:	
densitate în vrac, kg/l	1,15
rezistență de compresiune, kg	7
suprafață activă, m^2/g	100
volumul porilor, ml/g	0,35
forma geometrică	tablete

ridicate, catalizatorul K3-110 poate fi, aparent, operat la temperatura de 170°C, atîta timp cît diferența dintre temperatura interioară și a punctului de rouă nu depășește 20—25°C.

Catalizatorul K3-110 poate fi operat și în intervalul de 200—250°C, iar, pentru perioade scurte de timp, chiar la 350°C, trebuie evitată operarea continuă peste temperatura de 260°C.

Presiunea de lucru poate fi cea atmosferică, sau mai ridicată, observîndu-se valoarea corespunzătoare punctului de rouă la o anumită presiune. Viteza spațială se situează în intervalul 3 000—4 500 h^{-1}, raportată la gazul uscat, pentru stratul de bază de catalizator și între 15 000—20 000 h^{-1} pentru stratul de catalizator de gardă.

Catalizatorul pare a avea o rezistență bună la acțiunea substanțelor contaminante. În treimea de sus a stratului de catalizator LTS, concentrația de sulf poate ajunge la 1% greut. Conținutul de clor de peste 0,3% greut. a fost găsit în catalizatorul uzat.

Cînd gazele de reacție se așteaptă că să aibă o concentrație ridicată în cloruri, se recomandă folosirea unui strat de gardă cu catalizator de tipul R 10—20, produs de firma BASF.

Viața catalizatorilor este determinată de puritatea gazelor și se menține între 2—4 ani: cînd gazul este relativ curat sau au loc împrospătări parțiale de catalizator, atunci viața acestuia poate fi ridicată pînă la 6—8 ani. Catalizatorul se consideră uzat atunci cînd viteza spațială (space velocity), comparată cu cea dintr-un eșantion necontaminat, atinge o valoare mai mare de două ori decît cea proiectată;

— seriile G și C de catalizatori comercializați de firma Sud-Chemie Group și dezvoltați de firmele Girdler și Cataliysts and Chemicals Inc. din S.U.A., cei mai cunoscuți catalizatori fiind de tip C_{18}—HC și G 66A. Seria catalizatorilor C pentru faza LTS a fost introdusă prima dată pe piață, în primii ani '60, în 1970 fiind lansat catalizatorul C_{18}-HC pentru faza LTS de la sinteza amoniacului. Acesta (tabelul 3) este un catalizator bazat pe o compoziție de CuO/ZnO/Al_2O_3, avînd un conținut de 42% Cu, fiind considerat drept catalizatorul cu cel mai ridicat conținut de Cu per unitatea de volum, față de alți catalizatori comercializați. El are o activitate inițială înaltă, bună rezistență la acțiunea contaminantă a unor compuși chimici și, ca performanțe de proces, realizează o concentrație scăzută în monoxid de carbon în gazele de reacție post reactor; în seria G corespunde la echivalentul G 66A. În anul 1983, Catalysts and Chemicals-Europa și United Catalyst Inc. în S.U.A. au introdus în tehnica reformării catalizatorul supraactiv C_{18}-—HCS care are aceeași compoziție elementară (42% Cu) ca și tipul de catalizator C_{18}—HC, dar are o toleranță la acțiunea agenților contaminanți mai mare și își menține activitatea catalitică mai mult timp. În cazul concret al unei instalații industriale, cu un catalizator C_{-18}—HCS și un strat de protecție, au fost produse 180 000 t amoniac înainte de a ajunge concentrația CO în gazele de reacție la 2% vol. Dimensiunile catalizatorilor C_{18}—HS și C_{18}—HCS reprezintă un compromis între activitate și căderea de presiune. Cînd se dorește o activitate înaltă, ambii catalizatori pot fi procurați ca „minitablete" care au o mare activitate raportată la unitatea de volum, dar și o cădere de presiune mare. Ambele tipuri de catalizatori sînt oferite, atît ca forme nereduse, cît și ca forme prereduse, stabilizate (oxidate superficial);

— șarja combinată din doi catalizatori pentru reactorul LTS este oferită de firma Haldor Topsøe din Danemarca. Cînd reactorul se încarcă cu un singur tip de catalizator, 5%, din înălțimea patului acestuia este formată din strat de gardă, acesta corespunzînd catalizatorului ce poartă denumirea de Cu-Zn/Cu O/suport de oxid metalic bazic. O asemenea compoziție este specifică catalizatorilor de tip LSK. Patul (stratul) de bază (LK-801) este constituit din Al_2O_3, ZnO/CuO (tabelul 4), prima șarjă combinată — astfel concepută — a fost dată în operare industrială în anul 1980, iar, în prezent, sînt în funcțiune peste 50 de șarje, din care 45 utilizează un strat de gardă din LSK.

Catalizatorul LSK are o puternică afinitate pentru clor și poate reține compușii cu siliciu prezenți în gazele de reacție. Este rezistent la acțiunea distructivă ce o au vaporii de apă condensați pe suprafața sa. Catalizatorii LK-801 conțin un excedent de ZnO care are funcțiunea de strat de gardă împotriva contaminării cu sulf, asigurînd astfel activitatea și stabilitatea acestui tip de catalizator. Prima generație de catalizatori LTS a avut viață de 2 ani, sistemele LSK/LK-801 se așteaptă să reziste cel puțin 5 ani la exploatare normală: evident că această durată depinde și de condițiile reale de operare a instalației industriale;

— ultimul din cele 3 generații de catalizatori pentru faza LTS, și anume, catalizatorul 53—1 a fost introdus de firma ICI Catalysts din Billingham — Anglia în anul 1986. Acest tip nou de catalizator pus în funcțiune la firma Amoco-Katelco Corporation este operat împreună cu alte tipuri de catalizatori, pe care firma ICI i-a dezvoltat pentru sinteza amoniacului, și anume, catalizatorii tip 52—1 și 52—8 ale căror caracteristici sînt redate în tabelul 5.

Catalizatorul 53—1 prezintă o serie de îmbunătățiri comparativ cu tipurile existente 52—8 și 52—1. Ca avantaje, se constituie temperatura mai scăzută pentru a-l reduce și timpul mai redus de a-l aduce în formă activă, catalizatorul fiind

Tabelul 3

CARACTERISTICILE CATALIZATORILOR PRODUȘI DE FIRMA SUD CHEMIE GROUP

Caracteristica	Tipul catalizatorului	
	C_{18}—HC/G 66A	C_{18}—HCS
Compoziția chimică, % gr.		
CuO	42	42
ZnO	47	47
Al_2O_3	10	10
S	0,005	0,005
Cl	0,005	0,005
Pierderi la 540°C	5	5
Proprietăți fizice:		
— densitatea în vrac, kg/l	1,28	1,20
— rezistența la compresiune (forma oxidată), kg	16	8
— idem, în forma redusă, kg	6	4,5
— contracție volumetrică, %	2,6	3,0
— dimensiuni, mm	6,35×3,2 4,7 ×2,4	6,3×3,2 4,7×2,4

Tabelul 4

CARACTERISTICILE CATALIZATORILOR LTS ALE FIRMEI HALDOR TOPSØE

Caracteristica	LSK	LK-801
Compoziția chimică:	CuO ZnO Cr_2O_3	CuO ZnO Al_2O_3
Proprietăți fizice:		
— rezistența la compresiune, forma oxidată, kg/cm²	100	300
— densitate, kg/l	1,1	1,0
— porozitate, %	55	60
— contracția volumului, %	0,0	circa 10
— formă geometrică	cilindru	cilindru
— dimensiuni, mm	4,5×4,5	4,3×3,2

Tabelul 5

CARACTERISTICILE CATALIZATORILOR FIRMEI ICI PENTRU FAZA LTS DE LA SINTEZA AMONIACULUI

Caracteristica	52–1	52–8	53–1
Compoziția chimică, % gr.			
CuO	33	33	33
ZnO	52	33	33
Al_2O_3	15	33	33
Proprietăți fizice:			
– rezistența la compresiune, kg	70	70	100
– densitatea, kg/l	1	1	1
– suprafața activă, m^2/g	100	100	120
– volumul porilor, ml/g	0,45	0,45	0,45
– formă geometrică	palete	palete	palete
– dimensiuni, mm	5,4×3,6	3,4×3,6	5,2×3,5

livrat în formă neredusă. Viața catalizatorului tip 53–1 se consideră a fi de două ori mai lungă decît a tipului 52–1, iar, în condiții de operare favorabile, poate ajunge la 10 ani.

Nitrogen, nr. 168, iul.-aug. 1987, p. 29

G.M.

Firma indiană PDIL introduce modificări la faza de sinteză a amoniacului

În prezent, în majoritatea instalațiilor de sinteză a NH_3, presiunea de lucru la faza de sinteză este de 150–250 daN/cm². La aceste instalații de tip convențional, consumul de energie este mai mare decît 6,7 mil. kcal/t de NH_3, ceea ce reprezintă mult, impunîndu-se găsirea unor mijloace de reducere a consumului prin modernizarea și modificarea convertorului, sau prin schimbarea interiorului acestuia cu un interior mai puțin energointensiv care a început a caracteriza instalațiile moderne de sinteză a NH_3.

Recent, în spiritul acestor preocupări, s-a realizat un sistem de sinteză a NH_3 caracterizat prin consum energetic redus de 5,92 mil. kcal/t NH_3, performanța fiind posibilă datorită:

– creșterii temperaturii de răcire: astfel, se diminuează necesarul de energie pentru compresorul de răcire;

– creșterii volumului de catalizator, ceea ce duce la mărirea conversiei gazului de sinteză la NH_3, reducîndu-se, pe această cale, cantitatea de gaz de sinteză ce se recirculă prin compresor. Are loc, concomitent, o creștere a valorii de investiție cu noul catalizator.

Soluția propusă de specialiștii ce lucrează la firma PDI din India (Projects & Development India Ltd) din localitatea Sindri este aceea a reducerii consumului energetic în ansamblul procesului de sinteză a amoniacului, pentru a reduce volumul de gaz de sinteză din sistem (prin intermediul compresorului de vehiculat) și pentru a scădea, astfel, necesarul de energie cerut de recircularea acestui volum de gaze. Se îndeplinește acest deziderat prin utilizarea (recurgerea) a două convertoare separate pentru amoniac și a două etape separate pentru produs. Ca urmare a acestui sistem, debitul de gaz scade la 50% în primul convertor și 35% în cel de-al doilea; în consecință, volumul gazelor de sinteză recirulate ce trec prin faza de compresie este de numai 25% din cel uzual în procedeul convențional.

Căderea de presiune din sistemul circulator este mai mică și, deci, energia cerută pentru vehicularea gazului se reduce cu mai mult de 50%. Compararea detaliilor tehnologice ale performanțelor modificărilor propuse de firma PDIL cu cele convenționale sînt prezentate în tabelul 1.

Faza de sinteză a amoniacului în procedeul convențional constă într-o etapă de conversie ce se petrece în convertorul cu două paturi (straturi) de catalizator, cu curgere radială a gazelor și cu schimbător de căldură intermediar instalat sub cele două straturi de catalizator, urmează cea de-a doua etapă, de separare în fază unică a compușilor proveniți din două reactoare de amoniac inseriate. În tabelul 6, sînt prezentate două variante de proces: gazul în care efluentul gazos din convertor este răcit la 12°C în cel de-al doilea reactor, pentru separarea amoniacului, în timp ce, în cazul II, răcirea se face la 0°C.

În acest al doilea caz, se urmărește și diminuarea volumului de catalizator introdus în sistemul de reacție, prin modificări tehnologice.

Cu sistemul DC/DS se obține un randament ridicat la o trecere, ceea ce înseamnă o economie de aproximativ 40% din volumul total de catalizator ce se folosește în procedeul convențional. Dacă scade necesarul de catalizator, se reduc, implicit, și dimensiunile convertorului. Greutatea fiecărui convertor, la o instalație cu capcitatea de producție unitară de 1 350 t/zi NH_3, este mai redusă față de 150 t, ceea ce înseamnă și un necesar de capital mai redus pentru realizarea investiției.

Nitrogen, nr. 169, sept.-oct. 1987, p. 31.

G.M.

Tabelul 1

CONSUMUL COMPARATIV DE ENERGIE ȘI DE CATALIZATOR ÎN SISTEMELE DC/DS* ȘI ÎN FAZA DE SINTEZĂ A NH_3, mil. kcal/t NH_3 LA –33°C

Caracteristica	*Cazul I* gazul răcit la 12°C în cel de-al doilea răcitor pentru separarea NH_3	*Cazul II* necesar redus de catalizator și de gaz răcit la 0°C în cel de-al doilea răcitor pentru separarea NH_3	*Gazul răcit* gaz răcit la 0°C în cel de-al doilea răcitor pentru separarea NH_3
Varianta tehnologică	sisteme convenționale actuale,		DC/DS
Energie pentru comprimarea gazului	1,1440	1,1440	1,1733
Energie pentru recirculare	0,1173	0,1173	0,0546
Energie pentru răcirea compresorului	0,2232	0,275	0,2405
Energie pentru completarea gazelor	5,7290	5,7290	5,7290
Pierdere de energie cu gazul de purjă	–0,6406	–0,6406	–0,6406
Energie transformată în abur de înaltă presiune	–0,6576	–0,6576	–0,6576
Total necesar energie	5,9156	5,9671	5,8792
Volum de catalizator la o instalație cu capacitatea de 1 350 t/zi NH_3, t	99,7	60,04	59,7

* DC = Double çonversion; DS = double separation

Îndepărtarea NO_x din emisiile industriale

Atît oxizii de azot cît și cei de sulf sînt recunoscuți ca principalii vinovați de provocarea ploilor acide, dar, dintre cei doi, SO_x, s-a bucurat de mai multă atenție din partea legislatorilor de norme ecologice și din partea cercetătorilor în tehnologie. De exemplu, „Protocolul de reducere a emisiilor de sulf și difuzării lui peste granițele naționale cu cel puțin 30%" a devenit efectiv în data de 2 septembrie 1987 (Protocol on the Reduction of Sulphur Emission on Their

Transboundary Fluxes). Acest protocol a fost ratificat de 17 țări dintr-un grup de 21 care l-au semnat, în anul 1985, la Helsinki. În prezent, după reuniunea unui grup de experți din 22 de țări și 12 organizații internaționale (așa-numitul Grup NO_x) d-a propus întocmirea unui document similar și pentru reducerea emisiilor de NO_x cu 30%, document ce se așteaptă să fie aprobat de țările europene, în anul acesta.

Poluarea aerului cu NO_x este cauzată, în principal, de emisiile provenite de la arderea combustibililor în cuptoare, focare, boilere, motoare diverse etc.

Există un număr de tehnici de control al procesului de ardere, care ar putea fi clasificate astfel:

— metode de reducere a formării NO_x;

— metode de îndepărtare a NO_x din fluxul de gaz format. În această ultimă tehnică sînt cunoscute dezvoltări recente. Ministerele mediului înconjurător din țările membre ale Comunității Economice Europene agreează ideea ca statele membre CEE să reducă, prin măsuri severe, emisiile autovehiculelor în perioada 1988—1989, recurgînd pentru aceasta la folosirea convertoarelor catalitice care reduc concentrația în noxe (hidrocarburi nearse și NO_x).

În procedeul RAPRENOX, acidul cianuric încălzit reduce și îndepărtează NO_x din gazele de eșapament ale motoarelor diesel. La temperatura de 330°C, acidul cianuric este reformat în acid isocianic gazos care, cînd se amestecă cu gazele de eșapament și se încălzește împreună la 400°C, reacționează cu NO_x, prezent în efluent și formează N, CO_2 CO și apă. În probele de laborator, concentrația NO_x s-a redus cu mai mult de 99%. Procedeul a fost elaborat, în S.U.A., de către U. S. Departament of Energy's Combustion Research Center și preluat, ulterior, de firma Technor. S-a calculat că o cantitate de 1 pound acid cianuric este capabil să neutralizeze NO_x format în timpul unui parcurs al autovehiculului de 500 mile. Se așteaptă ca același procedeu să fie aplicat și la surse staționare de generare a NO_x, cum sînt centralele de forță, de exemplu, Firma Linde AG din R. F. Germania a anunțat o primă aplicație industrială a denitrifierii gazelor provenite din centralele de forță (energetice) prin reducerea catalitică selectivă a NO_x cu amoniac.

Astfel, la CET bazat pe arderea cărbunelui din localitatea Sondreuth din Nurenberg, efluentul gazos provenit de la faza de desulfurare este injectat cu o cantitate calculată de NH_3, pentru a reduce NO_x conținut în acesta. Reducerea are loc într-un pat de umplutură ceramică cu efect catalitic, la temperatura de 350°C. La un asemenea nivel de temperatură, este necesară prevederea unui sistem de recuperare a energiei termice a gazului.

Proiectul prevede posibilitatea să se neutralizeze 750 t/an NO_x. Pentru a separa concomitent atît NO_x cît și SO_x, în S.U.A., la firma Argonne National Laboratory, I. oamenii de știință au cercetat posibilitatea tratării, într-un scruber, a gazelor de combustie cu o soluție de hexametilentetramină, care, dizolvată într-o soluție alcalină și var, cuplează chimic ambele substanțe poluante. Se apreciază că prin acest procedeu, mai mult de 70% din NO_x și 90% din SO_x pot fi neutralizate.

Nitrogen, nr. 170, nov-dec. 1987, p. 36.

G.M.

Conversia oxidului de carbon

La producerea hidrogenului sau a gazului de sinteză din materii prime care conțin carbon, se produce oxid de carbon. Dacă gazul este apoi utilizat la fabricarea amoniacului, oxidul de carbon trebuie înlăturat, nu numai pentru că el reține o parte din potențialul materiei prime de a produce hidrogen, ci și pentru că este o otravă pentru catalizatorul de sinteză a amoniacului. În cele mai multe instalații, oxidul de carbon, din gaz este convertit în bioxid de carbon utilizîndu-se reacția de deplasare apă—gaz. Laboratorul Battelle Pacific Norttwest din S.U.A. a pus la punct un procedeu care poate fi utilizat în acest caz și care utilizează un sistem presurizat cu un catalizator apos. Gazul de alimentare este barbotat prin catalizator într-o autoclavă la presiune înaltă din oțel inoxidabil. Cele mai multe experiențe s-au făcut utilizîndu-se drept catalizator o soluție apoasă de carbonat de sodiu (6% gr.). Totuși, se pot utiliza orice soluții în care se produc ioni de hidroxid, cum sînt soluțiie de carbonat de potasiu și de hidroxid de amoniu. Experiențele s-au făcut la temperaturi de 200—350°C și presiuni de pînă la 207 bari. S-a obținut o conversie a oxidului de carbon de pînă la 90% într-o singură trecere la 350° și 207 bari.

Nitrogen, nr. 168, 1987, p. 43.

L.B.

Procedeu în fază discontinuă pentru sinteza amoniacului

Institutul de Cataliză din Novosibirsk U.R.S.S., a pus la punct un procedeu care utilizează reacția în fază discontinuă pentru sinteza amoniacului. În acest procedeu, conversia gazului de sinteză la amoniac are loc într-un reactor care conține un singur strat de catalizator, în loc de cîteva straturi adiabatice. Tehnologia implică crearea unui front de căldură care se mișcă de-a lungul catalizatorului. Cînd căldura atinge capătul stratului de catalizator, direcția curgerii gazului este inversată. Aceasta creează un regim, în care partea din mijloc a stratului atinge temperatura necesară pentru sinteza amoniacului și funcționează ca zonă de reacție caldă, în timp ce cele două capete ale stratului sînt mai reci și servesc la preîncălzirea gazului de sinteză proaspăt și la răcirea gazului reacționat.

Avantajele acestui procedeu sînt: randamentul amoniacului per ciclu crește cu 30%, greutatea convertizorului este mai mică, căderea de presiune de-a lungul convertizorului este scăzută, cheltuielile de construcție pot fi reduse și căldura de reacție este mai bine utilizată. De asemenea, este posibil să se prelucreze amestecuri de azot și hidrogen care au atît compoziții constante, cît și variabile.

Nitrogen, nr. 168, 1987, p. 43.

L.B.

Continuare la articolul: I. HAIDUC, C. CRIȘAN, S. GOCAN, T. HODIȘAN: „Determinarea vitaminei K_3 prin spectrometrie" de la p. 623

Bibliografie:

1. SHEPPARD, A. J., HUBBARD, W. D., PROSSER, A. R., J. Assoc. Off. Analyt. Chem., **55**, 1972, p. 660
2. SHEPPARD, A. J., HUBBARD W. D., Methods Enzymol., **18**, 1971, p. 465
3. BATHALTER W. H., J. LEVINE, J. Assoc. Off. Analyt. Chem., **56**, 1973, p. 361
4. CASTELLO G. BRUSCHI H., GHELLI G., J. Chromatog., **139**, 1977, p. 195
5. THIELEMANN H., Mikrochim. Acta, **40** 1972, p. 227
6. THIELEMANN H., Mikrochim. Acta, **40**, 1972, p. 40
7. THIELEMANN H., Sci. Pharm., **40**, 1972, p. 134
8. THIELEMANN H., Sci. Pharm., **40**, 1972, p. 291
9. LOTTI B., Bull. Chim. Farm., **113**, 1974, p. 179
10. PERISIC O. J., PETROVIC S., HADZIC P., Chromatographia, *9*, 1976, p. 130
11. DONNAHEY P., BURT V. T., REES H. H., PENNOCK J. R., J. Chromatog., **170**, 1979, p. 272
12. DAVIDEK J., Blattna, J. Chromatog., *7*, 1962, p. 204
13. KATSUI G., ISHIKAWA S., SHIMIZU M., NISHIMOTO Y., Bitamin., **28**, 1963, p. 41; Chem. Abstr., **60**, 1964, p. 9577
14. WAGNER H., DENGLER B., Biochem. Z., *336*, 1962, p. 380
15. DILLEY R. A. Analyt. Biochem., *7*, 1964, p. 240
16. RITTICH B, KRSHA M., SIMEK M, COUPEK J., Rocz. Nauk. Zootech., *5*, 1978, p. 33

BIOTEHNOLOGIE

Biomimetism. I

Principiul fundamental al biologiei, unul dintre principiile fundamentale ale organizării şi evoluţiei materiei vii, acest principiu reprezintă proprietatea sistemelor vii de a reflecta (mima) în mod activ structura mediului ambiant, adică, angajamentul într-o relaţie existenţială reciprocă. Aşa cum chimiştii evului mediu, sesizînd importanţa apei pentru pămînt, spuneau: „*nulla reacţio, sine soluta*", tot astfel, pentru a sublinia caracterul esenţial al biomimetismului pentru sistemele vii, se poate spune că nu există viaţă fără biomimetism. Practica biomimetismului este de natură să aducă numeroase precizări asupra fenomenului atît de complex al vieţii. Din acest motiv, elucidarea sa este foarte importantă dar şi foarte dificilă, necesitînd interpretări într-o serie de aspecte foarte delicate şi, deci, impunînd multă prudenţă acestor interpretări. Totuşi, datorită marii sale importanţe pentru biotehnologie, acest fenomen nu va putea fi ocolit mult timp, el fiind impus prin exigenţele practicii industriale, ceea ce, indiferent de risc (căci orice problemă cu adevărat fundamentală comportă un mare risc de eroare) va obliga la dezbaterea acestei probleme fundamentale nu numai a biotehnologiei (căreia îi este specifică) ci chiar a întregii biologii.

În modul cel mai simplu posibil, biomimetismul ar putea fi definit drept capacitatea unui sistem viu de a reflecta o anumită parte a mediului, adică aceea prin care biosistemul îşi edifică structurile proprii.

Mediul constituie elementul material, concret, obiectiv şi primordial pe a cărui bază este posibilă formarea oricărui biosistem. Acest fel de a considera situaţia este caracteristic nu numai observatorilor exteriori ai fenomenului (căci, chiar obiectivată, conştiinţa este tot o descendentă a unui biosistem) ci, în primul rînd, biosistemului. Înainte ca un biosistem să apară, pentru el există obligaţia de a ţine seamă de baza materială pe care se poate edifica. În lipsa acestei baze, nu se poate discuta de existenţa sa. În afara acestei prime necesităţi, există o a doua, care face posibilă existenţa biosistemului: posibilitatea ca biosistemul să reţină din infinitatea de trăsături ale mediului inanimat acele trăsături care îi vor fi compatibile.

Această trăsătură a mediului de a oferi biosistemului posibilităţi ale unei anumite dezbateri constituie elementul structural obiectiv, intern, al materiei inanimate, prin care ea poate trece la o formă superioară de mişcare.

O manifestare mediată de biosistem a principiului materie automişcare: intrînd în structura unui biosistem materia inanimată urmează cursul unei evoluţii proprii prin care dezvoltă posibilităţi superioare de mişcare pe care materia le posedă „*in nuce*" dar în condiţiile stării sale fundamentale nu le poate manifesta.

Această trecere la un grad superior de structurare, care se percepe sub forma cantitativă a creşterii complexităţii, este rezultatul apariţiei unei selecţii a proprietăţilor generale ale materiei. Această selecţie se face sub imperiul unui element dinamic, organizator, de esenţă informaţională, adică al unui criteriu. Criteriul este, de fapt, suma cerinţelor biosistemului. Edificarea unui biosistem este, deci, un proces orientat, care îşi datorează direcţia şi sensul structurii biosistemului. Desigur, nu orice biosistem poate apare pe orice mediu. Acest fapt reflectă caracterul obiectiv al relaţiei mediu-biosistem. Chiar înainte ca o asemenea pereche să apară în mod fizic, este necesar ca un anumit mediu să ofere un set de proprietăţi, din care un anumit biosistem să îşi selecteze o mulţime (mai mică) de proprietăţi biointerpretabile structural. În ceea ce priveşte biosistemul, acesta trebuie să manifeste capacitatea de a extrage din mulţimea proprietăţilor materiei pe acelea prin care să-şi edifice propria structură. Numai în situaţia în care mediul oferă un domeniu de posibilităţi destul de larg, iar biosistemul dispune de un domeniu de capacităţi de a le valorifica sub forma unei structuri materiale, între cele două elemente se angajează procesul material de structurare a biosistemului; materia trebuie să fie, în general, destul de interpretabilă (în termenii posibilităţii de a genera suficiente structuri), iar biosistemul trebuie să fie capabil de a o interpreta sub forma structurii optime.

Ceea ce constituie elementul de compatibilitate a celor 2 elemente (mediu şi biosistem) şi, totodată, diferenţa, este forma în care acestea prezintă propria energie informaţională. Pentru mediu, aceasta este latentă, statică, potenţială, în timp ce pentru biosistem aceasta este activă, cinetică, actuală. Din momentul apariţiei biosistemului, materia inanimată devine mediu pentru şi prin biosistem. În această situaţie, biosistemul va începe să apeleze la materia constituită ca mediu, iar materia-mediu (acea parte a materiei asupra căreia biosistemul proectează efortul său de structurare) va răspunde în calitatea sa de element preexistent şi parental. În baza acestui raport genetic, biosistemul va folosi elementele materiale ale mediului, încercînd să extragă din ele ceea ce îi este propriu. Biosistemul va construi, pentru fiecare element material care îi va fi necesar, o structură materială proprie, caracteristică prin care va tinde să separe din multele calităţi aglomerate pe elementul material necesar lui tocmai pe aceea ce-i va fi necesară. Structura sistemului va reproduce la scară mai mare structura materiei din mediu, însă din perspectiva legilor structurale proprii. În acest fel, biosistemul va mima prin structurile sale elementul material de interes. Procesul comportă succesiv o amplificare, o separare şi o extragere a calităţii necesare. Mimarea repetată a structurilor mediului duce la un proces continuu de definire a biosistemului în raport cu mediul. Acest proces tinde (fără a o atinge) spre completitudine. Această evoluţie paralelă, continuă, de tip biomimetic, se face în plan material, energetic şi informaţional.

În acest sens dependenţa biosistemului de mediu scade progresiv. Biosistemului i se impune materialitatea mediului, pe care foarte greu o poate schimba (identitatea chimică fundamentală variază nesemnificativ). Biosistemul reţine anumite forme de energie din mediu, chiar dacă acelea nu sînt

cele care îi sînt necesare în cel mai înalt grad, dar, totuşi, face o alegere mai largă decît în cazul materiei şi determină în mediu variaţii mult mai ample de energie. Biosistemul chiar impune mediului o energetică proprie, bioenergetica. Aceasta are trăsături foarte caracteristice a căror esenţă este un foarte ridicat grad de organizare. În sfîrşit, din punct de vedere informaţional, deşi legat puternic de mediu, biosistemul îi este mult superior. Mediul furnizează (informaţional) o materie primă ieftină, amorfă, neprelucrată, din care biosistemul realizează un produs de mare complexitate şi putere, prin care îşi instituie dominaţia autoritară asupra mediului. În planul informaţional, independenţa biosistemului faţă de mediu atinge limita lui superioară. Aceste relaţii devin cu atît mai vizibile cu cît gradul de complexitate a biosistemului creşte. Afirmaţia este valabilă doar în privinţa efectului global, căci mecanismele stabilirii acestor relaţii pot fi observate mai uşor în cazul sistemelor mai simple. Ca întotdeauna, în cazul proceselor vieţii, imaginea cea mai completă asupra fenomenului se formează numai în perspectiva evoluţiei biosistemelor, adică în perspectiva evoluţiei vieţii.

Reflectarea mediului în sistemul ternar menţionat (materie, energie, informaţie) impune definirii biomimetismului o serie de precizări prin care mecanismele desfăşurării sale devin mai exacte.

a. O primă precizare derivă de la întrebarea: cum are loc această reflectare? Trebuie subliniat că această reflectare este un proces activ, că ea are loc orientat, că este vorba de un sistem material şi că ea se face conform structurii biosistemului. Caracterul activ al acestui proces constă în realizarea succesivă a unui număr de structuri materiale, care tind să reproducă în termenii organizării proprii realitatea structurii mediului. În acest sens, între structura biosistemului şi mediu există o complementaritate care se accentuează în timp şi care constituie o manifestare de biocompatibilitate. Procesul acesta al realizării biosistemului, sau a componentelor sale, prin practica biomimetismului, are o orientare foarte caracteristică, în sensul că mediul acţionează asupra sistemului într-o formă foarte specializată. Mediul „propune" biosistemului un anumit element al său, prin care tinde să forţeze extinderea limitelor biosistemului într-o anumită direcţie. Acest element presor (şi nu orice element este acceptat de sistem, ci numai unul care se adresează la ceva esenţial din biosistem), îndeplineşte funcţiunea specifică şi poartă pentru biosistem numele specific de stimul. El face obiectul unui proces informaţional de bioconversie, a cărui consecinţă devine o modificare a structurii biosistemului, în acord cu conţinutul informaţional (al stimulului) sau apariţia unei noi structuri de reflexie. Aceste două tipuri de evenimente: modificarea (adaptarea) unei structuri preexistente sau formarea uneia noi constituie cea de a doua parte a reflectării şi au pentru biosistem funcţia (şi denumirea specifică de răspuns. Drumul stimulului se numeşte cale aferentă, drumul răspunsului se numeşte cale eferentă.

Cele două căi se închid în două locuri diferite. În cazul biosistemului, calea aferentă sfîrşeşte şi calea eferentă începe într-un domeniu structural, cu funcţie informaţională, numit centru de comandă. De fapt, este vorba de o structură materială cu funcţie de comandă care însă cumulează funcţiunea de prelucrare a informaţiei care, deşi mai greu de materializat, este, totuşi, anterioară primeia şi îşi subordonează tocmai această funcţie de comandă (căci mecanismul comenzii este prelucrarea informaţiei stimulului, stabilirea biocompatibilităţii şi edificarea structurii biomimetice). În privinţa mediului, ca un privilegiu al infinităţii sale (biosistemul este un sistem deschis, dar este, totuşi, limitat material) punctul de pornire a stimulului şi punctul de primire a răspunsului se pot defini cu multă dificultate lăsînd impresia (în contrast cu biosistemul) unei totale destructurări.

Această impresie de amorf nu corespunde însă realităţii, ci, mai curînd, imposibilităţii noastre de a vedea respectiva zonă a spaţiului, care ar urma să fie în mediu, punctul diametral opus centrului de comandă. Prin omologare, acest punct în care ar apare imaginea în oglindă a centrului de comandă din biosistem, deţine funcţiunea informaţională de centru de verificare a calităţii comenzii. Imaginea formată în centrul de comandă va fi reţinută de biosistem şi va anula stimulul numai în momentul cînd se va suprapune imaginii existente în centrul de verificare a comenzii. Acest fel de funcţionare necesită din partea biosistemului rezolvarea problemei prin aproximări succesive, ceea ce dezvăluie caracterul dinamic, prin cicluri succesive al procesului biomimetic prin care se manifestă adaptarea biosistemului la mediu. Toate aceste evenimente sînt (cel puţin în momentul de faţă) de neconceput în absenţa unor structuri materiale. Există o materialitate a procesului, dar există în această situaţie şi o parte imaterială, al cărei caracter este imaterial. Este vorba de structura informaţională a sistemului. În cazul biosistemului, aceasta este localizată în cadrul centrului de comandă (fără însă a putea spune, deocamdată, că o materializează). În cazul mediului, însă, dificultăţile sînt cu mult mai mari, structura informaţională care susţine procesul încă nu poate fi localizată, deşi existenţa ei este certă şi manifestările prezenţei sale există. Pentru moment, nu există o posibilitate de detecţie. Desfăşurarea procesului biomimetic apare deci ca o reflexie multiplă între două oglinzi paralele (mediul şi biosistemul) şi avansează sub imperiul biocompatibilităţii care determină sensul, chiar de a fi, al procesului.

b. O a doua direcţie de caracterizare a principiului biomimetismului derivă din răspunsul la întrebarea: pînă unde are sens acest proces de reflectare?

Din cele prezentate anterior, ar putea să pară că procesul ar fi epuizat prin răspunsul dat de biosistem stimulului. Acest fel de a privi lucrurile este limitativ şi constituie o exagerare a rolului unui proces elementar, căci perechea întrebare-răspuns, care angajează cei doi parteneri (biosistem şi mediu), este celula elementară a unui proces mult mai amplu. Este vorba, în realitate, de un adevărat dialog între cei doi parteneri. Terenul desfăşurării acestei „discuţii" îl constituie evoluţia biosistemului cu întreaga sa desfăşurare în timp şi în spaţiu.

În cursul acestei discuţii, sînt create noi valori materiale şi imateriale. În mod concret, aceste valori îşi găsesc elementul comun în amplificarea continuă a capacităţii informaţionale a sistemului viu, care devine, în acest fel, tot mai „instruit", tot mai capabil de „cunoaşterea" posibilităţilor mediului. Se poate spune, fără a greşi, că biomimetismul este un fenomen şi un principiu atît de caracteristic biosistemelor, a căror dinamică o serveşte, încît existenţa (sau mai precis manifestarea sa) va înceta numai odată cu viaţa, cu evoluţia ei.

M. ZAMFIR

CHIMIE FIZICĂ

Spectrul de microunde şi structura BrSCN. S-au măsurat şi analizat spectrele de microunde ale $^{79}BrSCN$ şi $^{81}BrSCN$ pentru a obţine constantele de cuplare rotaţionale, centrifugale şi cuadrupolare ale bromului. S-a demonstrat, fără ambiguităţi, că molecula este mai degrabă BrSCN decît BrNCS. S-a determinat un cîmp de forţă armonică plecînd de la datele combinate de vibraţie şi distorsionare. Pe baza parametrilor structurali ai transferului în lanţ a SCN din $S(CN)_2$ s-au evaluat valorile medii ale stării fundamentale pentru lungimea legăturii BrS şi unghiul BrSC. S-a diagonalizat tensorul cuadrupolar al Br şi s-a demonstrat că legătura BrS nu este înclinată.

JEMSON, H. M., LEWIS-BEVAN, W. şi GERRY, M.C.L., Can. J. Chem. 65, nr. 10, oct. 1987, p. 2478—2488.

T.S.

Interacţiuni între cationi şi zaharuri. Au fost măsurate entalpiile standard de transfer ale ribozei şi arabinozei între apă şi soluţii apoase de electroliţi ($CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$, $LaCl_3$ şi $GdCl_3$) la 25°C. Este descrisă o metodă care permite calcularea unei constante de echilibru şi a entalpiei reacţie i de asociere între cationii şi formele izomere complexante ale ribozei. Sînt date valorile medii relative ale acestor izomeri (constantele variază de la 2,0 la 4,3 şi entropiile de la −5,9 la −17,9 kJ mol^{-1}) pentru diferiţi ioni studiaţi. Mărimile termodinamice ale reacţiei de asociere nu sînt legate de dimensiunea sau sarcina cationului complex. În seria de cationi studiaţi există o corelaţie liniară între entalpiile şi entropiile de reacţie.

ALVAREZ, A. M., MOREL-DESROSIERS, N. şi MOREL, J-P, Can. J. Chem., 65, nr. 11, noiem. 1987, p. 2656—2660.

T.S.

Studiul reactivităţii radicalului hidroxil în mediu neapos. Autorii au determinat reactivitatea în mediu neapos a radicalului de hidroxil faţă de etilbenzen, respectiv faţă de moleculele formate în cursul oxidării în fază lichidă a acestuia. Reactivitatea radicalului hidroxil în mediu neapos a fost studiată prin metoda fotolizei în lumină fulger. Radicalii hidroxil au fost preparaţi prin disocierea perhidrolului cu lumină avînd lungimea de undă de 260 nm. Detectarea radicalilor hidroxil a fost realizată utilizînd N,N-dimetil-*p*-nitrozoanilină. În cursul reacţiilor ulterioare ale produsului intermediar format din acest acceptor s-a reformat parţial acceptorul iniţial, ceea ce a îngreunat evaluarea măsurătorilor. Precizia interpretărilor a fost mărită de autori prin luarea în consideraţie a datelor de modelare pe calculator efectuată pe baza mecanismului de reacţie, respectiv prin utilizarea metodelor de statistică matematică. Autorii au constatat că, în acetonitril ca solvent (în prezenţa unei concentraţii neglijabile de apă), radicalul hidroxil manifestă o mare reactivitate faţă de etilbenzen, respectiv faţă de moleculele formate prin oxidarea acestuia (hidroperoxid de l-fenil-etil, l-feniletanol, acetofenonă), coeficienţii de viteză ai acestor reacţii fiind de ordinul de mărime de 10^6 $dm^3mol^{-1}s^{-1}$. Reactivitatea mare este asociată cu o selectivitate mică; raportul dintre reactivitatea l-feniletanolului cel mai reactiv şi a etilbenzenului cel mai puţin reactiv este mai mic de 2. Coeficienţii de viteză determinaţi sînt considerabil mai mici decît coeficienţii de viteză ai reacţiilor corespunzătoare măsuraţi în apă.

VIDÓCZY, T., IRINYI, GY., GÁL, D. şi BLINOV, N. N., Magy. Kém. Flyóirat, 93, nr. 11, noiem. 1987, p. 480—487.

A.W.

Influenţa legăturii de hidrogen intramoleculare asupra barierelor rotaţionale în jurul legăturilor C—N la o-hidroxiarencarboxamide. În lucrări anterioare, autorii au studiat influenţa legăturii de hidrogen intramoleculare asupra barierelor la rotaţia în jurul legăturii C—N la N,N-dimetilsalicilamidă. Studiul a arătat că bariera la rotaţie la o-hidroxiamidă este cu mult mai mică decît în cazul N,N-dimetilbenzamidelor obişnuite. În prezentul studiu, au fost determinate barierele la rotaţie ale altor N,N-dimetil-o-hidroxiarencarboxamide, cu scopul de a aduce lămuriri suplimentare cu privire la influenţa legăturii de hidrogen. De asemenea s-a urmărit influenţa solventului asupra barierelor la rotaţie la diferite benzamide. În acest scop au fost efectuate spectre RMN cu ^1H şi ^{13}C şi măsurători la temperaturi variabile la diferite N,N-dimetil- şi N,N-dibenzil-o-hidroxiarencarboxamide în patru solvenţi predeuteraţi, anume cloroform, metanol, piridină şi dimetil-sulfoxid. Au fost determinate energiile libere de activare la rotaţia internă în jurul legăturilor C—N parţial duble. (De aici şi denumirea de „barieră rotaţională"). Înălţimea barierei rotaţionale a fost corelate cu tăria legăturii de hidrogen intramoleculare, O—H. . .O=C. S-a constatat o influenţă neobişnuită a solventului asupra barierelor rotaţionale la hidroxi-amidele studiate. Aceasta este atribuită unei ruperi a inelului chelatic legat intramolecular prin hidrogen, fenomen care apare în solvenţi atît donori cît şi acceptori de hidrogen, influenţînd barierele rotaţionale ale amidelor.

SUEZAWA, H., TSUCHIYA, K., TAHARA, E. şi HIROTA, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., 60, nr. 11, noiem. 1987, p. 3973—3978.

E.B.

Schimbul de apă tritiată între zeolit Zn-A şi apa înconjurătoare. Zeoliţii sînt consideraţi adsorbanţi pentru apele reziduale tritiate. Capacitatea de sorbţie a zeolitului 4A este mărită. iar viteza de punere în libertate a tritiului, sub formă de THO, scade dacă ionii de sodiu în zeolitul 4A sînt înlocuiţi cu cationi bivalenţi cu raza mică. S-a studiat cinetica de schimb THO/H_2O între apa tritiată conţinînd zeolit Zn-A şi apa înconjurătoare, la 30—60°C, utilizînd mărgele de zeolit 4A cu raze de 0,8 şi 1,6 mm, schimbat cu zinc. Cinetica este controlată de difuziunea apei în particulele solide şi poate fi interpretată în termenii modelului Boyd-Reichenberg de difuziune. Au fost obţinuţi coeficienţii efectivi de autodifuziune a apei în mărgelele de zeolit şi se discută datele cinetice din punctul de vedere al utilizării zeoliţilor ca sorbanţi şi material de stocare pentru apele reziduale tritiate.

JOVANOVIĆ, Z. R., TODORVIĆ, M. şi GAL, I. J., Croat. Chem. Acta, 60, nr. 4, 23 dec. 1987, p. 655—660.

A.W.

Aspecte termodinamice ale unui eutectic organic dintr-un sistem monotectic. S-au studiat diagramele de fază şi căldurile de combustie ale sistemului succinonitril/antracen. S-au calculat de asemenea căldurile de amestecare, entropia de fuziune şi funcţiile termodinamice în exces. Rezultatele au fost explicate pe baza formării agregatelor şi a interacţiunilor între compuşii care formează un amestec eutectic. Energiile interfaciale solid/lichid şi lichid/lichid, calculate plecînd de la căldurile de fuziune ale componentelor pure, sugerează validitatea condiţiei de umiditate Cahn şi prezic morfologia de solidificare monotectică a acestor sisteme.

RAI, U. S., SINGH, O. P. şi SINGH, N. B., Can. J. Chem., 65, nr. 11, noiem. 1987, p. 2639—2642.

T.S.

Interacţiunea dintre albastru de bromtimol şi antipirină în diclormetan. Albastru de bromtimol este colorantul cel mai utilizat pentru determinarea aminelor de interes farmaceutic, prin titrare fotometrică în două faze. Lucrarea prezintă un studiu asupra reacţiei dintre bromtimol albastru şi un analgezic derivat de la pirazolonă, antipirină în diclormetan. S-a demonstrat formarea unei perechi de ioni în raport stoichiometric 1:1. S-au calculat constantele de formare a perechilor de ioni la diferite temperaturi şi coeficienţi de extincţie molară pe baza măsurătorilor spectrofotometrice. Parametri termodinamici ai reacţiei sînt $H^0 = -6994$ cal/mol, $S^0 = -11{,}05$ cal/k mol şi $G^0_{25°C} = -3703$ cal/mol.

GAINZA, A. H. şi JIMENEZ, L. P., Can. J. Chem., 65, nr. 10, oct. 1987, p. 2287—2290.

T.S.

Metoda de saturare cu vapori pentru prepararea de soluţii apoase ale unor hidrocarburi aromatice solide. Solubilitatea în apă a hidrocarburilor aromatice este o proprietate fizico-chimică fundamentală în chimia teoretică şi cea aplicativă.

Studiul prezentat se referă la dezvoltarea unei noi metode de preparare a unor soluţii apoase saturate cu compuşi aromatici solizi. La un solvent organic adecvat se adaugă solutul organic care trebuie studiat, în exces, astfel încît o parte din solut să rămînă totdeauna prezent în stare solidă în solvent. După aceea se barbotează aer prin solventul organic şi vaporii rezultaţi se introduc în apă şi se circulează în sistem închis. Studiul a urmărit: compararea solubilităţilor obţinute cu cele indicate în literatură; observarea influenţei exercitate de solvenţii organici folosiţi pentru dizolvarea soluţiilor de solizi asupra solubilităţii solutului în apă; căutarea unei posibilităţi ca metoda propusă să ofere informaţii cu privire la sisteme binare formate dintr-o hidrocarbură aromatică şi un solvent organic. Au fost măsurate solubilităţile în apă, la 25°C, a nouă hidrocarburi aromatice solide: naftalină, bifenil, fluorantren, *o*-, *m*- şi *p*-terfenili, trifenilenă, antracen şi fenantren, folosindu-se drept solvenţi: benzen, ciclohexan şi l-octanol. Dintre solvenţi, l-octanolul a dat cele mai bune rezultate. Metoda poate fi aplicată pentru toţi soluţii testaţi, cu excepţia fenantrenului. Sînt interpretate rezultatele obţinute cu privire la solubilităţi.

AKIYOSHI, M., DEGUCHI, T. şi SANEMASA, I., Bull. Chem. Soc. Jpn., 60, nr. 11, noiem. 1987, p. 3935—3939.

E.B.

Studiu cinetic cu privire la polimerizarea stirenului în prezenţa unor hidroperoxizi organici. Cu toate cercetările efectuate, descompunerea hidroperoxizilor nu este suficient de lămurită, deoarece mecanismul descompunerii hidroperoxizilor este mult mai complicat decît cel al altor peroxizi. Autorii au studiat cinetic polimerizarea stirenului în prezenţă de hidroperoxid, folosind 2,2'-azobisbutironitril (AIBN) drept iniţiator, la 60°C. Au fost testaţi trei hidroperoxizi: hidroperoxidul de 1,1-dimetiletil, hidroperoxidul de 1,1-dimetilbutil şi hidroperoxidul de l-metil-l-feniletil (notaţi I_a, I_b şi I_c). S-a constatat că viteza de polimerizare creşte cu concentraţia de I_c, dar creşterea devine mai lentă cînd se foloseşte I_a şi I_b. Aceste fenomene se pot explica prin diferenţa care există la descompunerea radicalică a hidroperoxizilor: hidroperoxidul I_c se descompune cu o deplasare radicalică la legătura peroxidică, pe cînd I_a şi I_b, în plus faţă de această reacţie, suferă o descompunere cu extragerea unui radical de hidrogen de la grupa hidroperoxil al hidroperoxizilor (ROOOH); radicalul peroxil format (ROO·) conduce la o terminare radicalică primară. Reacţia de extragere a unui radical de hidrogen de către radicalul polistiril, observată la hidroperoxizii de *t*-alchil (I_a şi I_b), dar nu la hidroperoxizii de *s*-alchil substituiţi α-aril (I_c), face ca vitezele reacţiei de homoliză asistată de stiren şi de deplasare de radical la legătură peroxidică a hidroperoxizilor să fie puternic influenţate de structura hidroperoxizilor, ordinea în cele două reacţii fiind $I_c \gg I_b > I_a$.

KOMAI, T. şi MATSUYAMA, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., 60, nr. 11, noiem. 1987, p. 3961—3966.

E.B.

Reducerea electrocatalitică a oxigenului molecular cu ftalocianuri de cobalt mono- şi binucleare. Studii asupra activităţii electrocatalitice a ftalocianurii de cobalt mononucleare şi binucleare pentru reducerea oxigenului molecular au permis stabilirea faptului că ultimii compuşi sînt catalizatori mai eficace decît speciile mononucleare corespunzătoare. O corelaţie între semilărgimea benzilor Q a acestor specii şi eficacitatea lor catalitică sugerează că mărirea activităţii poate fi atribuită cuplajului electronic între ftalocianurile ciclice.

HEMPSTEAD, M. R., LEVER, A. B. P. şi LEZNOFF., Can. J. Chem., 65, nr. 11, noiem. 1987, p. 2677—2685.

T.S.

Testarea catalizatorilor pentru procedeul de oxiclorurarea etilenei. S-a determinat activitatea şi selectivitatea catalizatorilor de tip clorură cuprică şi clorură de potasiu pe suport, şi anume un produs mineral cu denumirea comercială „Florida" provenit din zăcăminte naturale din S.U.A., în procedeul de obţinere a 1,2-dicloretanului din etilenă, oxigen şi acid clorhidric. Catalizatorii s-au preparat prin impregnarea suportului cu soluţie apoasă de $CuCl_2$ şi KCl la 378 K; caracteristicile catalizatorilor obţinuţi sînt tabelate. Conţinutul optim sumar de săruri este de 22,10%, intervalul de modificare studiat fiind de 17—33%. Raportul molar $CuCl_2$:KCl, care s-a variat în limitele 0,6—0,9, a fost egal cu 0,845 în catalizatorul cel mai activ. Modificarea acestor valori optime provoacă reducerea treptată a activităţii catalizatorului. Selectivitatea mare, de peste 94%, şi practic constantă a tuturor catalizatorilor testaţi faţă de 1,2-dicloretan arată că natura centrilor activi ce participă în reacţia de oxiclorurare a etilenei nu depinde de compoziţia chimică a catalizatorului în intervalele studiate, ceea ce permite reglarea activităţii catalizatorului prin modificarea compoziţiei acestuia fără a influenţa selectivitatea formării produsului dorit.

CZARNY, Z. şi ZUROWSKI, K., Przem. Chem. 66, nr. 8, aug. 1987, p. 377—379.

T.A.,

Optimizarea preparării unui catalizator sub dezactivare. I. Controlul comportării sale cinetice prin alegerea condiţiilor de preparare. S-a studiat dependenţa dintre proprietăţile fizice şi aciditatea de suprafaţă a catalizatorilor de silice-alumină de condiţiile de preparare a lor prin impregnare. S-a observat că proprietăţile catalizatorilor sînt un rezultat al alegerii valorilor de conţinut de Al_2O_3, temperatură şi presiunea de uscare a suportului de gel de silice şi temperatura de calcinare a silico-aluminei. Din studiul comportării cinetice a catalizatorului de 6l silice-alumină la deshidratarea 2-etilhexanolului, s-a putut determina relaţia conversiei la timpul zero şi a unei funcţii care reprezintă dezactivarea catalizatorului, cu proprietăţile fizice şi aciditatea de suprafaţă a catalizatorului.

AGUAYO, A.T., ARANDES, J. M., ROMERO, A. şi BILBAO, J., Ind. Eng. Chem. Res., 26, nr. 12, dec. 1987, p. 2403—2408.

A.W.

CHIMIE ANALITICĂ

Metodă polarografică pentru determinarea simultană a plumbului şi cadmiului în acid fosforic şi fosfaţi alcalini. S-a pus la punct o metodă polarografică pentru determinare concomitentă de plumb şi cadmiu în intervalul de concentraţii $1 \times 10^{-3} - 2 \times 10^{-1}$% în fosfaţi alcalini şi acid fosforic. Metoda are caracteristici analitice bune şi poate fi aplicată pentru analiza de serie: o determinare durează 30 min, inclusiv dizolvarea probei. Metoda se bazează pe existenţa a două unde polarografice bine definite într-un electrolit inert polarografic, acid tartric 0,25 M şi acid clorhidric 0,25 M la *p*H 4, şi anume: pentru plumb $E_{1/2} = 0{,}48$ V şi pentru cadmiu $E_{1/2} = -0{,}68$ V. Eroarea relativă standard este de $\pm 2-9\%$, iar limita de detectabilitate de 10^{-3}% pentru ambele metale.

TSONEVA, R., Himia I Industria (Sofia), 59, nr. 9, sept. 1987, p. 412—415.

T.A.

CHIMIE ANORGANICĂ

Condensarea şi descompunerea unor fosforamidaţi de metale alcalino-pămîntoase şi de fenil cu acizi. Au fost efectuate reacţii chimice ale unor fosforamidaţi de metale alcalino-pămîntoase şi de fenil cu acid clorhidric, acid acetic şi acid oxalic, pentru a se putea studia condensarea şi descompunerea grupelor amino- din fosforamidaţi. Fosforamidaţii metalelor alcalino-pămîntoase, cu excepţia sării de magneziu, reacţionează cu cei trei acizi şi conduc la orto- şi polifosfaţi. Fosforamidatul de magneziu reacţionează cu acidul clorhidric şi produce orto- şi polifosfaţi, în timp ce cu acidul acetic şi acidul oxalic formează ortofosfaţi, polifosfaţi şi imidofosfaţi. Cantitatea de imidofosfat este mică. Se consideră că în aceste sisteme de reacţie, grupa amino- din fosforamidaţii de metale alcalino-pămîntoase este nestabilă şi se descompune trecînd într-un ion amoniu. Obţinerea de imidodifosfaţi prin condensarea chimică a fosforamidaţilor cu acizi pare dificilă. Fosforamidaţii de fenil sînt foarte stabili şi nu reacţionează cu acizii menţionaţi. Viteza de reacţie a fosforamidaţilor cu acid

oxalic pare mai mică decît aceea în cazul acidului acetic, deoarece cantităţile de fosforamidaţi nereacţionaţi din produsele de reacţie sînt mai mari decît cele cu acid acetic.

SATO, S., TAKAYANAGI, T. şi WATANABE, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., 60, nr. 11, noiem. 1987, p. 3941—3946.

E.B.

Formarea de β-$LiFe_5O_8$ din suspensii apoase şi proprietăţile lui. Compuşii feromagnetici de $LiFe_5O_8$, care au o structură cubică inversă spinelilor, la temperatura camerei, se pot obţine la temperatură sub 1000°C în aer, cu ajutorul metodei ceramice. Se cunosc două modificaţii: una ordonată şi alta dezordonată. Ionii de Li şi de Fe(III) din partea octaedrică sînt distribuiţi în mod ordonat, în raport 1:3 sub 735°C şi în mod dezordonat peste această temperatură. Temperatura Curie şi magnetizarea la saturare nu sînt afectate de distribuire. Sinteza compusului dintr-o suspensie apoasă a fost realizată pentru prima dată în 1980 în laboratorul autorilor. În prezentul studiu s-au stabilit condiţiile cerute pentru formarea de $LiFe_5O_8$ şi proprietăţile acetuia. În acest scop, suspensii alcaline conţinînd hidroxid deFe(III) şi un exces de LiOH au fost supuse unor temperaturi de 40—90°C sau unei autoclavări la 120°C sau peste această temperatură. Produsele obţinute au fost supuse unei analize cu raze X, (cu radiaţia Co$K\alpha$), cînd s-a constatat faza de spinel. Au urmat măsurători BET pentru aria suprafeţei, folosind azot, şi examinări cu microscopul electronic. S-a constatat că precipitatele feromagnetice de β-$LiFe_5O_8$ se formează la temperaturi mai scăzute şi concentraţii mai mici de LiOH decît cele în cazul precipitatelor neferomagnetice de α-$LiFe_5O_8$. Valorile magnetizării la saturare ale probelor feromagnetice cresc cu creşterea mărimii medii a particulelor, atingînd un maxim la circa 60 emu g^{-1} (1 emu $g^{-1} = 4\pi p 10^{-4} T$, unde p = gravitatea specifică, iar T = temperatura). Cînd temperatura suspensiilor creşte, particulele superparamagnetice, care se găsesc în amestec cu particule cubice feromagnetice, trec în particule feromagnetice. Particulele superparamagnetice sînt foarte fine şi la ele există vacanţe de ion Li. La creşterea lor la particule cubice feromagnetice, compoziţia produsului se apropie de $LiFe_5O_8$,cînd dimensiunea medie a particulelor creşte.

KIYAMA, M., KURATA, T. şi TAKADA, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., 60, nr. 11, noiem. 1987, p. 3931—3934.

E.B.

Acţiunea formării de sare asupra naturii bifuncţionale a acidului 12-fosformolibdenic şi relaţia lor cu activitatea catalitică, S-au studiat proprietăţile acide şi activitatea catalitică a 12-fosformolibdaţilor ($M_{x/n}n+H_{3-x}$ RMo_{12} O_{40}; M = Cu^{2+}, Bi^{3+}, Cr^{3+} şi X = 1—3). Rezultate'e sînt discutate ca efectul acestor componente de catalizatori asupra sarcinii parţiale pe atomul de oxigen, care este legat cu aciditatea. Se arată că legătura oxigen—hidrogen este slăbită pe măsură ce sarcina parţială pe atomul de oxigen ($-\delta_0$) devine mai negativă, în timp ce activitatea de deshidratare în fază de vapori a 2-propanolului se explică pe baza lăţimii zonei de reacţie luînd în consideraţie natura de fază pseudo-lichidă a heteropolicompuşilor. Conversia procentuală a 2-propanolului funcţie de şarja fracţională pe atomul de molibden a putut servi cu succes la interpretarea efectului proprietăţilor redox ale acestor catalizatori asupra activităţii lor catalitice.

EL-AWAD, A. M. şi ABD EL-SALAAM, K. M., Croat. Chem. Acta, 60, nr. 4, 23 dec. 1987, p. 677—686.

A.W.

Complecşi de pseudohalogenură de metal. XIII. Sinteza şi caracterizarea complecşilor de azido-mangan (II) şi de fier(II) ai unor derivaţi de piridină. În timp ce manganul (II) dă numai complecşi de tipul $MnL_2(N_3)_2$ (exceptînd cazul cînd L = = 4-etil-piridină), azida de fier(II) formează complecşi de tipurile $FeL_4(N_3)_2$ şi $FeL_2(N_3)_2$, unde L este piridină sau un derivat de piridină. Difractograma X pe pulberi a arătat că $Mn(py)_2(N_3)_2$ este izomorf cu $Cd(py)_2(N_3)_2$, despre a cărui structură se ştia că conţine liganzi de μ(1,3) axidă. Absenţa modului de vibraţie $)_8N_3$ din spectrele IR ale complecşilor de $MnL_2(N_3)_2$ pseudooctaedrici, exceptînd cazurile cînd L = 4-Cypy, EtIN şi 3-pyal confirmă natura de punţi cap-la-cap a grupelor de azidă în aceşti complecşi. Diversele metode fizice au arătat că $FeL_2(N_3)_2$ cît şi ceilalţi complecşi $MnL_2(N_3)_2$ prezintă structuri hexacoordinate prin liganzi de μ(1,1) atidă, în timp ce complecşii $FeL_4(N_3)_2$ posedă aranjamente transoctaedrice cu azide terminale simetrice.

GOHER, M. A. S. şi ABU-YOUSSEF, M. A. M., Acta Chim. Hung., 124, nr. 5 sept.-oct. 1987, p. 749—758.

A.W.

CHIMIE ORGANICĂ

Utilizarea unor grupe de sulfuri, sulfoxizi şi sulfone drept elemente de control regiochimice în reacţiile Diels-Alder ale naftochinonelor. Reacţia Diels-Alder a unor derivaţi de naftochinone cu diene polarizate este una din cele mai eficiente metode pentru sinteza de antrachinone mult substituite şi sisteme antraciclionice tetraciclice. Regioselectivitatea acestei reacţii poate fi controlată de diverşi factori în partea de naftochinonă: legătura de hidrogen intramoleculară între grupa hidroxil în poziţia peri şi carbonilul chinonic, influenţa rezonanţei funcţionalităţilor oxigenului asupra ciclului benzenic, influenţa inductivă a substituenţilor de halogeni (Cl, Br) asupra ciclului chinonic. În articol se discută reacţia Diels-Alder regioselectivă a sulfonelor, sulfoxizilor şi sulfurilor de naftochinone cu acetali de vinilcetenă şi stiren. Se descrie procedura generală pentru reacţia Diels-Alder la unele 2-feniltio, 2-fenilsulfinil- şi 2-fenilsulfonil-1,4-naftochinone, substituite asimetric cu grupe metoxi la ciclul benzenic, cu diferiţi acetali de vinilcetonă, precum şi reacţia Diels-Alder la 6-metoxi-2-fenilsulfinil şi 6-metoxi-2-metilsulfonil-1,4-naftochinone cu izopren. S-a constatat că grupele sulfonă, sulfoxid şi sulfură, în special primele două, oferă un eficient control regiochimic şi sînt elemente activante în reacţia Diels-Alder a naftochinonelor. Întrucît sinteza regiospecifică a 2-feniltionaftochinonelor a fost realizată de autori într-o lucrare anterioară, reacţia Diels-Alder descrisă aici se dovedeşte a fi un acces uşor la o paletă largă de antrachinone şi antraciclinone mult substituite. Au fost sintetizate cu eficienţă pe această cale diferite antrachinone, incluzînd şi produse naturale.

IWAO, M. şi KURAISCHI, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., 60, nr. 11, noiem. 1987, p. 4051—4060.

E.B.

Inhibarea reacţiei Hill prin derivaţi 3-alcoxiuracil: studiu OSAR cu indici tehnologici. Acest studiu a fost întreprins cu scopul de a găsi un parametru structural simplu şi precis pentru descrierea cantitativă a puterii de inhibare a alcoxiuracililor în reacţia Hill şi pentru a dobîndi mai multe informaţii asupra mecanismului de inhibare la nivel molecular. S-a obţinut o foarte bună corelare (r = 0,987) între valorile pI_{50} (logaritmul negativ al concentraţiei care provoacă o inhibare de 50%) şi indicii de valenţă de conectivitate moleculară de ordinul unu şi de ordinul cinci. Acest model, în comparaţie cu modelele empirice bazate pe coeficienţii de distribuţie n-octanol/apă, prezintă performanţe superioare sau cel puţin comparabile ca precizie şi domeniu de aplicabilitate. În afară de aceasta, corespondenţa directă dintre structura moleculară şi indicii de conectivitate de mai sus face posibilă localizarea caracteristicilor structurale răspunzătoare pentru puterea inhibitoare a alcoxiuracililor în reacţia Hill şi oferă mai multe informaţii cu privire la mecanismul de inhibare la nivel molecular. Din analiza OSAR (= quantitative structure activity relationship = relaţia cantitativă de activitate structurală) efectuată de autori, interacţiunea dintre centrii receptori din cloroplast şi alcoxiuracili, care cauzează inhibarea reacţiei Hill, poate fi considerată ca un mecanism în două trepte. Prima treaptă este formarea unui complex între inelul de uracil şi un centru activ din cloroplast. A doua etapă este o interacţiune hidrofobă între catena alcoxi şi o regiune hidrofobă apropiată de centrul activ. Se presupune că această etapă are loc prin mecanismul „fermoar" şi că ea explică diferenţele cantitative de inhibare găsite la alcoxiuracilii studiaţi.

ŠOŠKIČ, M. şi SABLJIČ, A., Croat. Chem. Acta, 60, nr. 4, 23 dec. 1987, p. 755—763.

A.W.

INGINERIE CHIMICĂ

Proprietăţi reologice. — Explicaţie, măsurare, determinare şi însemnătate. Deschiderea unor procese fizice necesită cunoştinţe cît mai cuprinzătoare cu privire la proprietăţile reologice care influenţează respectivul proces. Unele informaţii referitoare la proprietăţile reologice ale fluidelor se pot obţine prin măsurarea tensiunilor şi vitezelor în fluxurile de forfecare şi întindere, idealizate. Pentru lichide newtoniene, comportarea la curgere poate fi caracterizată printr-o singură constantă, anume viscozitatea. La multe substanţe de interes industrial, această legitate nu este, însă, valabilă, viscozitatea fiind dependentă de solicitare. După tipul dependenţei, se deosebeşte la lichide nenewtoniene o comportare viscoasă structural, dilatantă, plastică, tixotropă şi reopexă. Ca urmare, trebuie cercetat de la caz la caz ce date măsurate sînt adecvate pentru procesul respectiv. În articol sînt descrise, pe bază de exemple, proprietăţile observate la curgerile laminare, staţionare şi nestaţionare, ale unor lichide nenewtoniene viscoase şi elastice şi explicate metodele esenţiale pentru determinarea lor. În cazul comportării elastice, se insistă în special pe comparabilitatea rezultatelor obţinute prin diferite metode de determinare (măsurători de tensiune normală, de relaxare, de oscilaţie). A doua parte a articolului se referă la descrierea proprietăţilor reologice prin funcţii de materiale şi formularea nedimensională a acestora, necesară pentru analiza prin similitudine a unor procese fizice. Pe exemplul transportului gaz-lichid se demonstrează modul în care, ţinînd seamă de diferite proprietăţi reologice, numărul caracteristicilor influenţate se măreşte. În final se discută forma cea mai simplă de determinare a proprietăţilor reologice luîndu-se ca exemplu de discuţie viteza reprezentativă de forfecare.

HENZLER, -H.J., Chem. Ing.-Tech., 60, nr. 1, ian. 1988, p. 1—3.

E.B.

Aplicarea CAD-ului la proiectarea de instalaţii chimice. Cu tehnologiile de proiectare predominante actualmente nu se poate realiza o raţionalizare profundă din cauza proceselor complexe de prelucrare a informaţiilor. Cheia succesului o reprezintă o nouă tehnologie — Computer Aided Design, CAD, adică proiectarea cu ajutorul computerului. Includerea tehnologiei CAD are drept scop restructurarea metodică a proceselor de proiectare, structuralizarea lor conform CAD-ului, ridicarea lor la un nivel superior în conformitate cu soluţiile date de CAD. Soluţiile CAD pot sprijini: obţinerea, prelucrarea şi valorificarea de informaţii; crearea, modelarea, detalierea: calcularea, simularea, optimizarea, evaluarea; documentarea. În articol se discută un concept tehnologic fundamental pentru introducerea soluţiilor obţinute cu CAD. Conceptul se orientează pe integrarea tuturor etapelor de prelucrare cu ajutorul unui complex de date, o strategie care s-a impus internaţional la dezvoltarea soluţiilor CAD. Sînt comunicate rezultazele obţinute la aplicarea conceptului la cazuri speciale, ca de exemplu la proiectarea unor instalaţii industriale pentru distilarea alcoolului, instalaţii pentru extracţia uleiurilor etc.

MALINGRIAUX, R. şi SCHULZE, R., Chem. Tech. (Leipzig), 40, nr. 1, ian. 1988, p. 3—8.

E.B.

Stadiul, probleme şi tendinţe de dezvoltare la folosirea computerilor în industria transformatoare de substanţe. Dezvoltarea şi aplicarea largă a tehnologiilor CAD/CAM (Computer Aided Design/Computer Aided Manufacturing) a condus la înnoirea rapidă a producţiei, ridicarea calităţii acesteia şi coborîrea cheltuielilor cu noi ordine de mărime. Actualmente, computerele şi sistemele de computere sînt folosite din ce în ce mai intens pentru prepararea şi realizarea producţiei. Odată cu introducerea computerelor în industria prelucrătoare de substanţe, respectiv industria chimică şi industriile înrudite, probleme esenţiale au devenit: administrarea datelor, dezvoltarea programelor şi folosirea acestora, forma dialogurilor, cît şi prelucrarea repartizată, care sînt domenii ale informaticii, de mare importanţă pentru cei care folosesc tehnica computerilor. Aceste aspecte sînt discutate pe larg în articol. Atenţie deosebită se acordă metodicii dezvoltării înregistrate de software, ţinînd seamă că proiectarea şi implementarea de software este o activitate tehnologică complexă, care trebuie dirijată în mod eficient. Sînt discutate esenţa tehnologiei la software, cît şi dezvoltarea tradiţională şi de viitor a acesteia.

WEISS, W., KLÖDITZ, D. şi REINEMANN, G., Chem. Tech. (Leipzig) 40, nr. 1. ian. 1988, p. 8—11.

E.B.

Experimente cu ajutorul computerului în inginerie chimică. Modul de lucru cu ajutorul computerilor a pătruns astăzi în toate domeniile de activitate a inginerului, devenind un factor esenţial al raţionalizării unor procese de prelucrare a problemelor în cercetare şi dezvoltare. Această dezvoltare cuprinde în măsură crescîndă şi experimentările în tehnică. Deşi pînă acum folosirea computerului a fost limitată numai la anumite faze ale experimentărilor în tehnică, se poate constata o trecere intensificată a folosirii computerilor la toate fazele procesului experimental. Aceasta se poate explica prin: disponibilitatea unor computere mici şi microcomputere, cu raporturi adecvate preţ-putere; cunoaşterea cu numai printr-o ajutorare adecvată şi permanentă dată tuturor fazelor procesului experimental se pot realiza efectele de raţionalizare, creşterea urmărită a calităţii şi capacitatea de enunţare a rezultatelor experimentale. În articol se descriu elementele unor experimentări cu ajutorul computerului, respectiv rolul experimentatorului la experimentele cu ajutorul computerului, sistemul de computer şi planurile de software, adică structurile de planuri (software de sistem, software de standard, software de utilizare). Se descrie dezvoltarea înregistrată de software pentru experimentări cu ajutorul computerilor şi se prezintă un sistem concret de programare. Miezul acestui sistem este limbajul de programare RTPL 4201 (Real-Time Programming Language 4201). Limbajul urmăreşte conceptul modelului REAL-TIME-BASIC. Sînt discutate rezultate obţinute în practică prin folosirea sistemului RTPL 4201.

KAPLICK, K. şi KLÖDEN, W., Chem. Tech. (Leipzig), 40, nr. 1, ian. 1988, p. 21—24.

E.B.

Descrierea, prin interiorul computerului, a unor instalaţii ca element central al unui sistem CAD pentru instalaţii chimice. Descrierea, prin interiorul computerului, a unei instalaţii reprezintă o totalizare a informaţiilor prelucrate pînă atunci, corespunzătoare unui proiect, conform etapei respective de prelucrare. Ea conţine rezultatele etapelor de proiectare prelucrate şi reprezintă concomitent o bază de date pentru etapele următoare. Cu construirea unei descrieri de date din interiorul computerului şi divizarea procesului de proiectare într-un proces de proiectare şi unul de documentare sînt create premisele pentru asigurarea unei baze unitare de date pentru toate prelucrările, în orice moment, odată cu menţinerea caracterului cooperativ al proiectării. Ca aspecte specifice ale problemei, în articol se discută: conceptul sistemului, descrierea prin interiorul computerului, a unei instalaţii, bazele de date (respectiv băncile de date de materiale şi bancile de date de echipament), bazele de metode, (care, pe lîngă sistemul lui de funcţionare a băncilor de date, mai conţin totalitatea meniurilor şi modulelor de aplicare), procesul de proiectare şi procesul de documentare.

SCHUART, L., BACKHAUS, L. şi BIERBASS, V., Chem. Tech. (Leipzig), 40, nr. 1, ian. 1988, p. 21—24.

E.B.

Pregătirea, cu ajutorul unor computere, a datelor de materiale pentru calcule de inginerie. Stadiul actual de dezvoltare la modelarea unor procese şi sisteme de inginerie chimică permite, cu apel la tehnica computerelor, elaborarea unor modele complexe şi cuprinzătoare de aspecte esenţiale ale practicii industriale pentru formarea unor noi procedee şi raţionalizarea celor existente. O premisă esenţială o prezintă, însă, existenţa unei cantităţi mari de date, caracterizante

comportării materiale şi energetice, o poziţie centrală ocupînd aici datele termofizice. Pornind de la o clasificare generală a datelor se poate reliefa importanţa specifică a acestora. Este posibil să se formuleze metode şi nivele universale privitoare la prelucrarea datelor, care permit stabilirea unor strategii corespunzătoare referitoare la pregătirea datelor de materiale şi la cerinţele adresate modelelor de date. O analiză a diferitelor sisteme de prelucrare electronică a datelor şi a tehnologiilor de obţinere a datelor de materiale, pe plan internaţional, relevă nivele diferite de realizare a principiilor generale de formulare.

FREYDANK, H. şi LEMPE, D., Chem. Tech. (Leipzig), 40, nr. 1, ian. 1988, p. 35—40.

E.B.

Soluţia ecuaţiilor linearizate ale transferului de masă multicomponentă cu reacţie chimică şi convecţia pentru un model de peliculă. S-a obţinut soluţia ecuaţiilor cuplate ale transferului de masă multicomponentă cu reacţie chimică şi convecţie pentru un model cu peliculă într-o formă explicită matricială. Încercările anterioare de a rezolva ecuaţiile unui model de peliculă au constat în soluţionarea ecuaţiilor $N_t d(x)/dz = C[D]d^2(x)/dz^2$ pentru amestecuri care nu reacţionează sau a ecuaţiilor $[D]d^2(x)/dz^2 + [k](x) = 0$ pentru amestecuri care reacţionează, în care termenul de convecţia este neglijat. În această lucrare, soluţia ecuaţiilor $N_t d(x)/d(z) = C[D]\, d^2(x)/dz^2 + C[k](x)$ este prezentată în forma sa generală. Metoda elaborată include de asemenea soluţii pentru cazurile în care nu există reacţie şi în care nu există convecţie. Soluţia obţinută este utilizată pentru a calcula fluxurile molare individuale şi totale pentru sisteme de faze gazoase care implică o reacţie omogenă de ordinul unu şi o reacţie de ordin superior cu cinetica linearizată, în diferite conditii.

ŞENTARLI, T. şi HORTAŞCU, A., Ind. Eng. Chem. Res., 26, nr. 12, dec. 1987, p. 2409—2413.

A.W.

Funcţionarea şi testarea unui nou tip de reactor catalitic pentru conversia metanolului în hidrocarburi. Se descrie testarea experimentală a unui nou reactor pseudoadiabatic pentru conversia metanolului în benzină. Acest concept de reactor asigură un profil de temperatură mereu crescîndă de-a lungul axului longitudinal într-un schimbător de căldură/reactor cu un pat de catalizator răcit în echicurent. S-a construit un reactor prototip la scară de minipilot, avînd lungimea de 2 m şi diametrul de 2 cm, în conformitate cu acest concept care a fost testat cu succes. S-a arătat că funcţionarea pseudoadiabatică este fezabilă şi compatibilă cu un grad de conversie foarte ridicat al metanolului. Calitatea produselor din hidrocarburi obţinută a fost satisfăcătoare, fracţiunea lichidă avînd o cifră octanică, determinată prin metode de cercetare, de 95—97.

RAVELLA, A., DE LASA, H. I. şi MAHAY, A., Ind. Eng. Chem. Res., 26, nr. 12. dec. 1987, p. 2546—2552.

A.W.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Metoda amoniacală de valorificare a sulfatului feros rezidual. La fabricarea pigmenţilor anorganici, printre alte produse reziduale se obţin mari cantităţi de sulfat feros a căror depozitare creează o serie de probleme dificile. Într-o instalaţie model s-a pus la punct un procedeu continuu de conversie amoniacală a sulfatului feros. Prin varierea parametrilor se pot obţine soluţii foarte pure de sulfat de amoniu de concentraţie pînă la 36% în greutate alături de magnetit sintetic, care poate fi folosit la fabricarea pigmenţilor roşii şi negri de fier. Pe baza rezultatelor obţinute s-a elaborat proiectul unei instalaţii experimentale de capacitate în jur de 300 t/an oxizi de fier care va fi realizată în viitorul apropiat. Proiectul poate fi modificat pentru alegerea celei mai avantajoase variante în funcţie de nevoile beneficiarului.

RATAJSKA, H. şi TRZESNIOWSKI, W., Przem. Chem., 66, nr. 8, aug. 1987, p. 390—392.

T.A.

Atacul minereului fosfatic în acid fosforic. Acidul fosforic este utilizat la fabricarea îngrăşămintelor. Pentru a reduce la minim poluarea mediului ambiant prin metale grele, a fost elaborat un nou procedeu. Una din treptele importante în acest procedeu este atacul complet al minereului fosfatic în acid fosforic. S-au determinat vitezele de atac al particulelor de fluorapatită în acid fosforic. Mărimea particulelor a fost variată de la 150 la 2000 μm, concentraţia acidului fosforic de la 30 la 50% în greutate P_2O_5, iar temperatura de la 60 la 90°C. S-a constatat că viteza de atac este controlată de transportul ionilor de calciu în soluţie. A fost elaborat un model al procesului de atac bazat pe difuziunea ionilor de calciu ca treaptă care limitează viteza. Coeficienţii de transfer de masă calculaţi prin aplicarea acestui model la datele experimentale prezintă o uşoară creştere cu temperatura şi au valori cuprinse între 5 şi 10×10^{-5} m s^{-1}.

VAN DER SLUIS, S., MESZAROS, Y., MARCHEE, W. G. J., WESSELINGH, H. A. şi VAN ROSMALEN, G. M., Ind. Eng. Chem. Res., 26, nr. 12, dec. 1987, p. 2501—2505.

A.W.

INDUSTRIE ORGANICĂ. MEDICAMENTE

Tehnologiile moderne de transformare a CO şi CH_3OH pentru modernizarea instalaţiilor de sinteză organică. Se descriu o serie de procedee moderne, aplicate sau cercetate de către unele firme chimice cunoscute din ţările avansate, pentru diferite sinteze organice pe bază de oxid de carbon şi metanol. Se expun mai ales procedeele ce se caracterizează prin consumuri scăzute de energie şi materii prime şi asigură valorificarea superioară a acestora din urmă. Sînt incluse scheme tehnologice pentru sinteza metanolului, benzinei, acidului acetic, formiatului de metil şi acidului glicolic, cu menţionarea valorilor parametrilor de bază. Se descrie de asemenea obţinerea acidului acrilic, a olefinelor şi produselor aromatice, a acetaldehidei, acidului acetic şi anhidridei acetice, acidului formic, a acetatului de etil şi etilenglicolului, din materiile prime menţionate în titlu.

KOTOWSKI, W. şi KOWALSKI, Z., Przem. Chem. 66, nr. 8, aug. 1987, p. 365—369.

T.A.

Chimia combinaţiilor C_1. IX. Reacţia de carbonilare a nitroderivaţilor. În cadrul seriei de lucrări avînd ca temă folosirea gazului de sinteză şi a oxidului de carbon în sinteze organice, autorul analizează posibilităţile de obţinere a combinaţiilor organice din diferite clase, cum ar fi izocianaţii, azoderivaţii, amidele, carbamaţii, azometinele, imidele, aminele sau derivaţii ureici prin reacţia de carbonilare a nitroderivaţilor. Se descriu sistemele catalitice utilizate, mecanismul şi cinetica reacţiei respective; în calitate de exemple se descrie mai detaliat carbonilarea nitrobenzenului la fenilizocianat, azobenzen sau acetanilidă în funcţie de catalizator si condiţii de reacţie, carbonilarea nitromezitilenei pe catalizatori de Pd-V şi altele. Se subliniază că în cazul obţinerii izocianaţilor reacţia de carbonilare permite înlocuirea fosgenării. Avantajul tehnologic comun al sintezelor descris constă în posibilitatea obţinerii produselor finite într-o singură fază.

OGONOWSKI, J., Chemik, 40, nr. 9, sept. 1987, p. 275—277.

T.A.

Alchilamine C_1-C_4 în calitate de intermediari pentru sinteză de produse chimice. Se prezintă situaţia pe plan mondial privind producţia de alchilamine C_1-C_4, şi anume capacităţile de producţie, sortimentele, tehnologiile utilizate cel mai frecvent. Se descriu direcţiile principale de utilizare a acestor intermediari: în industria de pesticide, la fabricarea solvenţilor, în special a dimetilformamidei, în industria de agenţi activi de suprafaţă şi altele. Se caracterizează de asemenea aspectele similare referitoare la obţinerea etilenaminelor ca etilendiamină, dietilentriamină şi alte polietilenpoliamine. Se arată dificultăţile pe care le întîmpină industria chimică poloneză datorită lipsei alchilaminelor de producţie indigenă.

STOSZEK, S., Chemik, 40, nr. 9, sept. 1987, p. 270—274.

T.A.

Obținerea de amino-acizi cu ajutorul unor metode biotehnologice. Numărul imens de proteine care apar în natură sînt alcătuite dintr-un număr limitat de componente, anume circa 20 de α-amino-acizi. Obținerea acestor amino-acizi prezintă deosebit interes, datorită diverselor domenii de folosire: nutriția umană și animală, farmacie, cosmetică și tehnică. Anual se produc circa 560 000 t amino-acizi. Pentru fabricarea de amino-acizi există patru metode industriale: sinteza chimică, extracția, sinteza enzimatică și fermentația, dintre care metodele biotehnologice — cataliza enzimatică și fermentația — sînt predominante. Cataliza enzimatică este favorabilă cînd se dispune de materie primă avantajoasă economic și etapa enzimatică se poate desfășura într-un bioreactor adecvat, cu mare selectivitate și randament de enzimă-timp. Un asemenea reactor este reactorul cu membrană de enzimă. Cu el se poate lucra chiar atunci cînd enzima nu este fixată pe suport. Fermentația permite posibilitatea de a se efectua o reacție în mai multe etape, „microreactorul" fiind în acest caz celula biologică, în care amino-acizii rezultă în etape enzimatice succesive din substraturi respective, de exemplu din glucoză. În articol se face o comparație între aceste două metode biotehnologice, cu avantajele și dezavantajele respective. Discuțiile sînt duse pe bază de exemple.

LEUCHTENBERGER, W. și PLÖCKER, U., Chem.-Ing.-Tech., 60, nr. 1, ian. 1988, p. 16—23.

E.B.

Dezvoltarea tehnologiilor de obținere a tetrametilendinitrilului din acidul adipic. Deși obținerea produsului de titlu din butadienă și acrilonitril prezintă avantaje economice nete, în Europa continuă să se aplice practic exclusiv sinteza din acid adipic. În legătură cu aceasta, în articol se analizează diferitele procese tehnologice cu aplicarea acestei metode. Sînt tabelați parametrii principali, catalizatorii și randamentele realizate în procedeele în fază lichidă și gazoasă. Se dau schemele tehnologice inclusiv schema sintezei cu reactorul în strat fluidizat, caracteristicile reactoarelor, modul de prelucrare a căldurii de reacție. Se descrie și modul de izolare și purificare a tetrametilendinitrilului.

SZYMANOWSKI, J. și SOBCZYŃSKA, A., Przem. Chem. 66, nr. 8, aug. 1987, p. 373—377.

T.A.

Reesterificarea concentratelor de acizi grași polinesaturați. Acizii grași din seria (n—6), ca acidul γ-linolenic (C 18:3) și din seria (n—3), ca acizii α-linolenic (C 18:3), stearidonic (C 18:4), eicosapentaenoic (C 20:5) și decosahexaenoic (C 22:6) sînt de o mare importanță pentru alimentație. Acești acizi pot fi obținuți prin fracționare cu uree, sub formă concentrată, din surse naturale, cum sînt uleiul de semințe de coacăz-negru, uleiul de limba mielului, uleiul de luminița nopții, uleiul de in și uleiul de pește. Unele utilizări dietetice necesită o reesterificare a acestor concentrate de acizi grași cu glicerină, în trigliceride. Metodele la scară industrială de reesterificare nu au putut fi aplicate ca atare, pentru aceste sisteme de acizi grași polinesaturați. Din această cauză a fost necesar să se adapteze condițiile de reacție la aceste substanțe extrem de sensibile. O metodă de reesterificare într-o singură treaptă, utilizînd $ZnCl_2$ drept catalizator, a fost optimizată pentru trei concentrate diferite de acizi grași compuse din acizii mai sus menționați. În condițiile de reacție date, s-a putut constata că acidul α-linoocnic este mai sensibil la polimerizare decît acidul γ-linolenic. Au fost evaluate diferite metode de purificare a trigliceridelor brute, obținînd rezultatele optime prin metode de cromatografie lichidă, în special privind decolorarea produselor finale.

WILLE, H. J. și MALHERBE, M. C., Dat Sci-Technol., 89, nr. 12, dec. 1987, p. 480—485.

A.W.

Utilizarea alfa-olefinelor liniare la fabricarea polietilenei și polipropilenei. Se dă o analiză detaliată a proprietăților copolimerilor polietilenei liniare de joasă densitate (LLDPE) cu alfa-olefine liniare, din care reies în mod univoc avantajele folosirii acestor materiale în comparație cu polietilena ramificată folosită pînă în prezent în R.S.C. Avantajele constau în cheltuielile de fabricație reduse, domeniul de aplicare mai larg, ieftinirea confecționării articolelor finite. În cincinalul viitor se preconizează un consum anual de 4000 t alfa-olefine liniare pentru scopul menționat. În calitate de alfa-olefine se pot folosi 1-butena, 1-hexena sau 1-octena în funcție de spectrul concret de aplicare dorit și de considerente economice.

CHLADEK, J., Chem. Prům. 37, nr. 11, noiem. 1987, p. 593—594.

T.A.

Copolimeri dienici hidrogenați ca modificatori ai viscozității uleiurilor lubrefiante. Polibutadiena și copolimerii butadien-stirenici obținuți prin polimerizare anionică s-au hidrogenat la 50°C și presiune de hidrogen de 0,35 MPa în prezența unui catalizator omogen, și anume a unui complex compus din sarea de cobalt a 2-etilhexanolului și *n*-butillitiu. S-au determinat proprietățile soluțiilor polidienelor hidrogenate în uleiuri lubrefiante. S-a constatat cu ajutorul spectroscopiei RMN că gradul de hidrogenare a polibutadienelor crește cu conținutul produsului de adiție 1,2 de la 14 la 81%, iar în cazul copolimerilor butadien-stirenici, gradul de hidrogenare este condiționat și de participarea stirenului. S-a găsit că polidienele hidrogenate sînt mai rezistente față de influența temperaturii și a tensiunilor de forfecare în comparație cu modificatorii de viscozitate comerciali uzuali, dar au calități inferioare în ceea ce privește îngroșarea uleiurilor lubrefiante. Se preconizează continuarea acestor cercetări în vederea optimizării cantității de aditiv, determinării proprietăților la temperaturi scăzute și a interacțiunii cu alți aditivi.

ZUCHOWSKA, D., BURCZYK, L., MEISSNER, W. și LUKASIK, Z., Przem. Chem., 66, nr. 8, aug. 1987, p. 380—382.

T.A.

Optimizarea fabricării vitaminei D_2. S-a măsurat conversia fotochimică a ergosterolului cu ajutorul aparaturii existente din instalația de fabricare a vitaminei D_2 din cadrul Combinatului chimic din Pardubice, R.S.C., stabilindu-se că gradul optim de conversie a ergosterolului la provitamină este de 30—40%. Cu ajutorul calculatorului EC1033 (limbaj FORTRAN IV), s-au calculat constantele de viteză ale reacțiilor de transformare termică a 3,5-dinitrobenzoatului provitaminei D_2 la esterul respectiv al vitaminei D_2 și a reacției reverse, în funcție de temperatură. Din datele rezultate s-au calculat valorile parametrilor de activare pentru ambele reacții. Caracteristicile termice stabilite au permis alegerea metodei optime de prelucrare a esterului provitaminei la esterul vitaminei D_2. În cazul modificării nivelului de transformare a provitaminei la vitamină sau a modificării prețurilor ergosterolului și vitaminei D_2 se modifică și gradul optim de conversie și este necesar să se repete studiul de optimizare pentru noile condiții utilizînd curbele de efect economic în funcție de gradul de conversie și de gradul de transformare a provitaminei în vitamina, obținute.

HRDINA, R., NEPRAS, M., LUNAK, S., KALHOUSOVÀ, M., KRALOVSKY, J. și TITZ, M., Chem. Prům., 37, nr. 11, noiem. 1987, p. 582—586.

T.A.

Sinteza unui medicament antiinflamator nesteroidic: 5-[5-(4-clorfenil-2-furanil)] dihidro-2(3H)-furanonă. La un amestec de 1,2-dicloretan și clorură de aluminiu se adaugă clorura de 3-carbometoxipropionil și se menține o temperatură sub 25°C. La amestecul de reacție, răcit la 15°C, se adaugă picătură cu picătură o soluție de 5-(4-clorofenil)-furan în 1,2-dicloretan. După adăugare de HCl și creșterea temperaturii la 30°C, se lasă în repaos 1 h la temperatura mediului ambiant, după care se adaugă 1000 ml apă/gheață. Stratul organic se separă și stratul apos se extrage cu diclormetan. Straturile organice combinate se extrag inițial cu o soluție de Na_2CO_3 și ulterior cu apă și se usucă pe $MgSO_4$. După îndepărtarea solventului în vacuum se obține un ulei rezidual care se extrage de cîteva ori cu hexan, sub reflux. Extractele hexanice răcite conduc la obținerea unei mase solide care se filtrează, se spală de două ori cu o soluție de Na_2CO_3, se recristalizează din hexan și se usucă, obținîndu-se metil

4-[5-(4-clorfenil)-2 furanil]-4-oxo-butanatul. Acesta prin reacție cu $NaBH_4$, în anumite condiții, permite obținerea compusului final în formă solidă (care se usucă ulterior): 5-[5-(4-clorfenil-2-furanil)]dihidro-2(3-H)-furanonă (T-1044).

BROOKS, R. R., MILLER, E. K., PELOSI S. S., PONG S. F. JR., ANTHONY D. R. JR., GOLDENBERG. M. M., Arzneim. Forsch, / Drug Res., 38, nr. 1, ian., 1988, p. 59—65.

M.M.

Determinarea metilbromurei de homatropină din formele farmaceutice cu un singur component prin metodă spectrofotometrică derivativă în ultraviolet. Datorită scăzutei absorbtivități, metil bromura de homatropină (116 H) ca și fenproporex clorhidratul (FH) este dificil de determinat din formele farmaceutice finite, direct prin spectrofotometrie în ultraviolet. Prin metoda propusă s-a putut determina MBH în comprimate și picături orale cu și fără parabeni și FH în comprimate. S-a preparat o soluție standard pentru MBH conținînd 0,4 mg/ml, iar pentru FH 0,4 mg/ml. în acid clorhidric 0,1 M. O porțiune echivalentă cu 10 mg de medicament, cîntărită exact, s-a agitat mecanic 15′ cu 25 ml apă distilată (MBH) sau acid clorhidric 0,1 M (FH) și s-a filtrat. Spectrul de ordin zero al filtratului obținut din comprimate a prezentat o absorbție importantă datorită excipienților coextrași, interferență care nu a mai apărut în cazul aplicării spectrului secund derivativ. S-au observat cîteva minime corespunzătoare la maximul din spectrul de ordin zero. Minimul din jurul lungimei de undă de 257,5 nm s-a ales pentru măsurătorile efectuate în cazul soluțiilor MBH deoarece s-a dovedit a avea cea mai mare sensibilitate analitică. În cazul comprimatelor cu MBH și FH rezultate mai însemnate s-au obținut cînd amplitudinea acestui minim s-a plasat deasupra maximului satelit menționat. În cazul comprimatelor determinările s-au efectuat prin adăugarea soluției standard de medicament la unul din amestecurile alcătuite în proporții adecvate de: lactoză, amidon, talc, gelatină și stearat de magneziu, urmată de agitare, filtrare. Concentrația în medicament s-a determinat prin comparație cu soluția standard ($x \pm ts\sqrt{n}$, $\alpha = 0,5$) în care $98,5 \pm 1,1\%$ ($n = 8$) pentru comprimatele de MBH și $99,8 \pm 0,8\%$ ($n = 7$) pentru cele de FH. În cazul picăturilor fără parabeni: $101,8 \pm 0,5\%$ ($n = 6$) iar în cazul celor cu parabeni: $100 \pm 1,2\%$ ($n = 6$).

KNOCHEN, M., BARDANCA, M. PIAGGIO, P., Boll. Chim. Farm. 126, nr. 7, iul. 1987, p. 294—297.

M.M.

Spectrometria în infraroșu și de rezonanță magnetică nucleară a amidelor obținute prin reacția anhidridelor carboxilice cu aminele. Spectrul în infraroșu poate fi ușor înregistrat atît în cazul stărilor solide cît și a celor lichide și se poate utiliza, în principal, în analizele calitative în două moduri: axioma că orice compus pur are o prezență distinctă în spectrul în infraroșu cel puțin în regiunea cuprinsă între 6 și 20 μ; alternativ anumite absorbții sau grafice pot fi asociate cu legături particulare, grupări de atomi și geometrii. În cazul amidei absorbția tipică, indicată ca o absorbție carbonilică, este în general localizată la lungimile de undă 1670—1630 cm^{-1}. Amidele respective au prezentat absorbția în această regiune confirmată între 1650 și 1638 cm^{-1}, cu excepția: N, NH-diizopropilbenzamidei ($\nu_{CO} = 1627$ cm^{-1}) și trifluoracetildiizopropilaminei ($\nu_{CO} = 1685$ cm^{-1}); diizopropilamidelor (între 1640 și 1630 cm^{-1}); piperidin (trifluoracetilpiperidin) ($\nu_{CO} = 1685$ cm^{-1}) și morfolin (trifluoracetilmorfolin) ($\nu_{CO} = 1688$ cm^{-1}) amidelor. Tipic pentru substituenții aminici sînt următoarele absorbții: dublet clasic pentru deformarea C—H la 1380 și 1370 cm^{-1} pentru diizopropilamide; morfolidele prezintă o bandă foarte intensă pentru gruparea C—O—C— la 1150—1110 cm^{-1}. Benzoil amidele prezintă benzi caracteristice δ^{C-H} la 790—780 și 710—780 cm^{-1}; CF_3 cauzează absorbții foarte intense și largi între 1215 și 115 cm^{-1} și mai puțin intense pentru deformările asimetrice și simetrice respectiv la 660—622 și 640—590 cm^{-1}. În cazul spectroscopiei de rezonanță magnetică nucleară dacă morfolina manifestă două sisteme de benzi separate apropiate, derivatul său pivaloyl se prezintă simplu. Rezultatele experimentărilor se prezintă tabelar și se reprezintă grafic.

VERARDO, G., GIUMANINI A. G., Boll. Chim. Farm., 126, nr. 7, iul. 1987, p. 306—309.

M.M.

Comprimarea directă de tablete diuretice. Se studiază caracteristicele celei mai noi formule de fabricație, comprimabile direct a unei combinații de triameeren (hidroclorotiazidă și se compară comprimatele obținute cu produsul comercial. Formula de fabricație cuprinde — în afară de principiile active —: Avicel 102/Emcompress, 1:1 — ca excipient, polyplasdone 2% (g/g) — ca agent de dezagregare și stearat de magneziu 1% (g/g) — ca lubrifiant. Analizîndu-se caracteristicile fizico-chimice (între care: omogenitatea greutății, rezistența la rupere, timp de dezagregare — în diferite etape și după un an de stocare la temperatura camerei —, conținutul în principii active, cantitatea de medicamente dizolvată % (g/g) la 30,45 și 60 min. — determinată spectrofotometric în UV, s-a ajuns la concluzia că excipienții Avicel și Emcompress sînt potriviți pentru comprimarea directă. Comprimatele conținînd combinația de triameteren/hidroclorotiazidă s-a constatat că prezintă caracteristici comparabile cu cele ale comprimatelor comercializate sub marca Maxide. Rezultatele testărilor se prezintă tabelar.

SAKR, A., VALES, G. și JIMENEZ, W.; Die Pharm. Ind. 49, nr. 4, apr. 1987, p. 401—404.

M.M.

Conservarea antimicrobiană. Avînd în vedere că toate preparatele farmaceutice — sterile sau nesterile — trebuie să corespundă unor cerințe de puritate microbiologică, se studiază posibilitatea asigurării acestora. În timp ce condițiile de fabricație și calitatea microbiologică a substanțelor active și excipienților sînt responsabile pentru nivelul inițial de puritate, menținerea acestei purități pe întreg „ciclul de viață" al preparatului se poate asigura printr-o conservare corespunzătoare. Aceasta se referă în special la soluțiile sterile stocate în containere cu doze multiple și la formele lichide nesterile sau semi-solide. Pe parcursul procesului de fabricație a unui medicament, protecția antimicrobiană se determină prin testul de eficacitate a conservării. Se testează produse injectabile și oftalmice, conservate, condiționate în conteinere cu doze multiple, după diferite perioade de la fabricarea acestora și se interpretează rezultatele în raport cu diferite cerințe. Se analizează comparativ-reprezentîndu-se grafic — eficacitatea conservării a 96 preparate.

FELS, P., GAY, M., KABAY, A., URBÖN, S.; Die Pharm. Ind., 49, nr. 6, 1987, p. 631—636.

M.M.

Influența metodei de fabricație a aglutinanților și lianților asupra proprietăților lor de comprimare. Sorbitolul este utilizat pe scară largă în condiționarea a numeroase forme farmaceutice disponibile comercial. Respectiva substanță prezintă însă diferite proprietăți de comprimare care nu pot fi explicate prin polimorfismul său sau parametrii săi fizici, cum ar fi mărimea particulei sau densitatea masei vrac. Influența principală o are metoda de preparare care conduce la particule de diferite mărimi și cu diferite proprietăți de suprafață. În cazul uscării prin sprayere rezultă particule cu aspect neregulat care determină obținerea de comprimate cu rezistență mecanică crescută. În contrast, produsele sorbitol preparate prin topire sau cristalizare din soluție, conduc la comprimate mai mult sau mai puțin moi. Rezultatele obținute în cursul comprimării sînt în concordanță cu datele puse în evidență prin analiza fotografică de explorare cu electroni.

VON SCHMIDT, P. C. și VORTISCH, W.; Die Pharm. Ind., 49, nr. 5, mai, 1987, p. 495—503.

M.M.

Controlul continuu al conținutului de umiditate al produsului în procesele de uscare. Noua metodă propusă, spre deosebire de metodele anterioare utilizate în industria chimică și farmaceutică pentru controlul conținutului în umiditate — constînd în determinarea unor variabile legate indirect de umidi-

tate — se bazează pe măsurarea activităţii apei produsului, în mod continuu în timpul uscării şi pe definiţia universală a uscăciunii în termenii activităţii apei în sine, de exemplu, independent de natura produsului. În procesele de uscare, în industria chimică, utilizînd aer (de exemplu uscarea în strat fluidizat) comportamentul fie al temperaturii aerului în întregime, fie al temperaturii produsului este adesea utizat ca o indicaţie a uscăciunii, în special în cazul cînd umiditatea produsului este conţinută în capilarele sau crăpăturile dintre particulele produsului, de exemplu, în cazul substanţelor hidrofile. Comportarea acestor substanţe în timpul uscării este caracterizată prin două sau mai puţine regiuni definite în mod clar prin viteza de uscare faţă de curba timpului de uscare, „perioada vitezei constante" şi perioada vitezei în scădere". Perioada vitezei constante în timpul uscării are loc pe suprafaţa umedă a produsului. Cantitatea de aer din uscător, devine din ce în ce mai bună chiar dacă a fost în echilibru cu picături de apă pură. Dacă timpul de contact este destul de lung şi porţiunea de suprafaţă a produsului umed largă, în raport cu aerul introdus, aerul devine saturat cu vapori de apă. Temperatura aerului descreşte în acest caz ideal pînă atinge temperatura de saturaţie corespunzătoare condiţiilor speciale ale aerului introdus în uscător. Se reprezintă grafic diagrama Mollier simplificată, izoterma de sorbţie pentru amidonul de cartofi, la 20°C.

M. HYLAND şi D. NAUNAPPER; Drugs Made in Germany, **31**, nr. 1, ian./febr./mar./1988, p. 29—33.

M.M.

Mecanismele de eliberare a medicamentelor din matrice şi comprimate acoperite cu un înveliş preparate cu răşină acrilică şi sau fără adăugare de agenţi de „canalizare". S-au preparat comprimate matrice şi comprimate acoperite cu un înveliş barieră utilizînd ca răşină acrilică Eudragit-RL, care în mediu apos manifestă o permeabilitate faţă de apă şi substanţe solubile în apă independentă de *p*H. S-a studiat mecanismul eliberării principiului activ în funcţie de diferiţi factori de condiţionare şi s-a constatat că în cazul sistemelor de acoperire barieră există o relaţie liniară între viteza de eliberare a acestuia şi grosimea stratului de acoperire. Totuşi o astfel de relaţie liniară nu s-a obţinut cu cantităţi de agent (zaharuri), în stratul de acoperire, cu proprietăţi mai reduse de formare a acestuia. Comprimatele cu un strat de acoperire mai mare au manifestat cinetici de eliberare de ordinul zero. Totuşi la o grosime mai redusă a stratului de acoperire datele au fost cel mai bine descrise prin cinetici de eliberare de prim ordin. Matricele de comprimate fabricate cu Eudragit-RL, utilizînd tehnica granulării umede, au manifestat o relaţie între rădăcina pătrată a timpului şi cantitatea eliberată indicînd un mecanism de eliberare de difuzie controlată. Eliberarea din comprimate matrice, la 25% Eudragit-RL, s-a descris cel mai bine prin relaţia rădăcinii cubică a timpului, indicînd că nu s-a format o matrice continuă, (permiţînd un proces de dizolvare controlat). În alte două cazuri s-au obţinut cinetici de prim ordin. O relaţie liniară s-a observat între constanta vitezei de eliberare prin difuzie şi cantitatea de Eudragit RL în comprimatele matrice fabricate prin tehnica granulării umede. În final, s-a studiat influenţa agentului „de canalizare" în comprimatele matrice asupra cantităţii de teofilină eliberată. Nu s-a observat nici o diferenţă în privinţa cantităţii de teofilină eliberată la adăugare de lactoză sau dextroză în faza internă, înainte de granulare. Totuşi adăugarea de dextroză după granulare (în faza externă) a determinat o uşoară mărire a cantităţii de medicament eliberat.

RITSCHEL, W. A., şi UDESCHI, R.; Die Pharm. Ind., **49**, nr. 7, iul. 1987, p. 734—739.

M.M.

Proprietăţile învelişurilor sub formă de film care nu conţin etil celuloză. În vederea eliminării unor efecte nedorite induse de condiţionarea comprimatelor acoperite cu învelişuri sub formă de film, a granulelor şi microcapsulelor, s-au studiat straturi de acoperire care nu conţin etil celuloză, care se pot diviza în două tipuri diferite. Un tip conţinînd pori prin care apa şi medicamentele penetrează — caz în care mărimea particulelor porilor şi a moleculelor penetrante este importantă — şi tipul în cazul căruia materialul de penetrare poate fi dizolvat în învelişul sub formă de film şi apoi difuzează prin acesta. Învelişurile sub formă de film au fost preparate prin turnare şi sprayere, utilizîndu-se ca plastifianţi şi aditivi de hidrofilizare Twen 20, Twen 81 şi Span 20 (10% — 50%). Ca aditivi s-au mai utilizat şi sucroza şi clorura de sodiu. Rezultatele obţinute au pus în evidenţă atît similitudinile cît şi diferenţele dintre învelişurile preparate prin turnare şi cele preparate prin sprayere. Potrivit micro-grafiilor şi alurii curbelor de eliberare a medicamentelor, din asemenea forme farmaceutice, diferenţele de structură şi permeabilitate au fost mici. Acidul salicilic a penetrat mai bine prin învelişul sub formă de film obţinut prin turnare decît prin cel obţinut prin sprayere. În acelaşi timp salicilatul de sodiu a penetrat mai greu prin ambele tipuri de învelişuri. Calitatea agenţilor activi de suprafaţă a afectat rezultatele. Clorura de sodiu s-a dizolvat cel mai bine în toate învelişurile preparate prin turnare, în timp de 15 minute, în timp ce sucroza s-a dizolvat mult mai încet. Cantităţile de ingrediente, dizolvate, în funcţie de compoziţia învelişului sub formă de film, se prezintă tabelar, iar permeabilitatea substanţelor active şi a apei se reprezintă grafic.

LINDHOLM, T., JUSLIN, N., LINDHOLM, B.-Â., POIKALA, M., TIILIKAINEN, S. şi VARIS, H., Pharm. Ind., **49**, nr. 7, iul. 1987, p. 740—746.

M.M.

COROZIUNE

Studii privind acţiunea ionilor de aluminiu asupra coroziunii fierului în soluţii apoase. Studii electrochimice, optice şi de fizică a suprafeţelor au arătat că, în cursul coroziunii fierului în soluţii diluate, aerate, de clorură de sodiu, în prezenţă de ioni de aluminiu se formează un strat de barieră care frînează coroziunea. În concordanţă cu datele din literatură, o acţiune protectoare maximă se atinge la un conţinut de aluminiu de 10 ppm. În prezenţă de ioni de aluminiu este frînat atît procesul parţial anodic (dizolvarea fierului) cît şi procesul parţial catodic (reducerea oxigenului). Alcalinizarea suprafeţei fierului, care are loc în cursul procesului parţial catodic, duce la separarea unei pelicule subţiri, protectoare de hidroxid de aluminiu, a cărei grosime are după 4 ore de imersiune aprox. 19 nm, crescînd după cîteva zile la cel mult 1 μm.

RAHNER, D., KÜNZELMANN, U., HABERLAU, U. şi FORKER, W., Korrosion, **18**, nr. 6, 1987, p. 283—296.

A.W.

Tendinţe de dezvoltare la acoperirea benzilor metalice cu materiale organice. Sînt trecute în revistă principalele utilizări ale procedeului „coil coating" /(= acoperirea benzilor metalice cu materiale de preferinţă organice), şi se relevă avantajele acestei tehnologii în comparaţie cu acoperirea oţelului cu o bandă, avantaje care au determinat între anii 1978 şi 1982 o creştere de 61% a suprafeţelor protejate prin noul procedeu, care reduce în mare măsură poluarea mediului ambiant. Se prezintă principalele materiale organice folosite pentru acoperiri (poliester, poliacrilat, poliuretan, poliester sau acrilat modificat cu silicon, epoxid, PVDF, organosol de PVC, plastisol de PVC, PVC moale şi dur, PMMA, PVP) cît şi proprietăţile lor (rezistente la uzură, la temperaturi, la agenţi atmosferici, deformabilitate). Dintre tendinţele de dezvoltare previzibile pentru „coil coating" se discută următoarele: lacuri de apă şi acoperiri ce pot fi întărite prin iradiere, a căror importanţă practică este pînă în prezent neglijabilă; utilizări speciale, cum sînt maşinile de spălat, frigiderele, frigoriferele, plăci magnetic active pentru motoare electrice, grile, cuptoare; metode speciale pentru realizarea procedeului .„coil coating"; tablă zincată avînd şi un strat acoperitor organic, grunduri cu un conţinut de mare de Zn într-un liant organic, aliaje de Zn speciale pentru „coil coating" (Galvalume, Galfan) cu adaosuri de Al, Si şi metale pămîntoase. Sînt prezentate avantajele şi dezavantajele diferitelor acoperiri cu Zn.

FINK, H., Korrosion, **18**, nr. 6, 1987, p. 297—305.

A.W.

Avarii la conducte austenitice mult solicitate dinamic datorită conținutului inadmisibil de ridicat în impurități al aburului resp. temperaturilor de lucru exagerat de ridicate. Sînt analizate metalografic următoarele avarii: oboseală la coroziune și fisurarea prin coroziune la tensionare în abur supraîncălzit (270–340°C, 0,9 MPa) datorită impurităților (Cl^-, NaOH) depășind limita de toleranță cît și depășirii temperaturii de lucru prevăzute; fisurare intercristalină la coroziune sub tensionare în abur. supraîncălzit (525°C, MPa) datorită depășirii temperaturii de lucru admise (400°C) și la temperaturi mai joase, dar o impurificare (cu Cl^- și NaOH) nepermisă a aburului; coroziune intercristalină în gaze de evacuare cu conținut de sulf, în urma depășirii temperaturii de lucru (350–400°C), cît și la 100–150°C).

HEINRICH, L., LINDNER, J. și WÄHNER, H., Korrosion, **18**, nr. 6, 1987, p. 311–323.

A.W.

POLUARE. APE REZIDUALE

Prelucrarea apelor reziduale cu conținut de amoniac. Comparație între procedee și costuri. Pînă în prezent nu există încă dispoziții riguroase cu privire la conținutul de amoniac admis în ape reziduale. Se indică un conținut admisibil de 5 mg/l pentru ape comunale și 50 mg/l pentru ape industriale, conținut cu mult mai mare în realitate. În ultimii 20 de ani au fost elaborate procedee speciale pentru îndepărtarea compușilor de amoniac din ape reziduale. Pe lîngă procedeele biologice de eliminare a azotului și clorurarea la punctul de flambaj, metode cunoscute în tehnica apelor reziduale sînt procedeele de stripare cu aer sau cu vapori de apă, la care s-au adăugat recent procedeele cu membrană, cum sînt osmoza inversă și procedeele cu membrană lichidă. În articol se discută o comparație între tehnica cu membrană lichidă și procedeele de stripare cu aer și cu vapori de apă, în lumina ingineriei de proces și al costurilor pentru tratament. Estimările au fost făcute pentru instalații cu capacități de 1 pînă la 50 m^3/h, concentrații de amoniac în ape de alimentare de 50 pînă la 2000 ppm, temperaturi ale apelor de alimentare de 5 pînă la 80°C, concentrații de NH_3 în rezidual de 1 pînă la 500 ppm. Au fost considerate două alternative: soluția de sulfat de amoniu trebuie evaporată pînă la o formă deponibilă; soluția de sulfat de amoniu se folosește ca atare, fără altă prelucrare. S-a constatat că procedeul de stripare cu aer este convenabil din punct de vedere economic cînd temperatura apelor reziduale este peste 70°C. Cînd soluția de sulfat de amoniu trebuie concentrată prin evaporare, este mai avantajos economic procedeul de stripare cu vapori de apă. La concentrații mici de amoniac în ape reziduale, este adecvat procedeul cu membrană lichidă. Dacă soluțiile de sulfat de amoniu se vor folosi ca atare, neconcentrate, procedeul cu membrană lichidă este adecvat nu numai pentru concentrații mici de amoniac, ci și pentru capacități de instalație mai mari de 40 m^3/h.

RAUTENBACH, R. și MACHHAMMER, P., Chem.-Ing.-Tech., **60**, nr. 1, ian. 1988, p. 23–31.

E.B.

PROTECȚIA MUNCII

Măsuri de securitate la depozitarea unor produse chimice. Noi recomandări ale Asociației industriei chimice. Măsurile de securitate la depozitarea unor produse chimice atrag atenție crescîndă în ultimul timp. Experiențele au arătat că mai puțin în timpul producției cît în timpul depozitării se pot ivi accidente, denaturînd uneori pînă la catastrofe. În articol sînt discutate ca teme principale: limitarea și depozitarea sigură a unor produse explozibile; reacțiile exoterme de descompunere; pericolele prin gaze incendiabile; măsuri împotriva pericolelor cauzate de apa de stins incendii; noi prescripții și noi recomandări ale Asociației industriei chimice.

SCHÄFER, H. K., Chem.-Ing.-Tech., **60**, nr. 1, ian. 1988, p. 9–16.

E.B.

DIVERSE

Chimia cu computere. Prin chimie cu computere nu se înțelege numai o cantitate de aplicații ale computerilor, care au loc înainte, în timpul sau după experimentările chimice. Ea reprezintă și un nou și independent domeniu al științei, care urmărește găsirea unor optime codificări și redări ale unor structuri chimice. La aplicațiile computerelor pe scară de laborator, reprezentarea moleculelor și proprietăților acestora au rol dominant ca module inițiale ale sistemelor de expertiză. Cercetarea datelor, simulările structură-proprietăți, studii cu privire la dinamica moleculară sau planificarea de sinteze, animații cu computere, „pattern recognition" (recunoașterea modelului) sînt procedee care necesită mai întîi o codificare computerizată a structurii chimice. Mai complicată apare redarea proprietăților, deși și în acest domeniu există diverse metode: simulare de spectre sau planificare de sinteze pe bază de incremente de grupă, descriptori de combinații sau vectori de autocorelații etc. Complicate apar și formulările pentru construcția de programe. Aici intervine și problema dacă pentru diferite puneri de probleme este posibilă o programare modulară, construită din programe standard.

ADLER, B. și OPPELT, A., Chem. Tech. (Leipzig), **40**, nr. 1, ian. 1988, p. 28–33.

E.B.

Noi căi ale proiectării raționale a moleculei. Potrivit cu teoria cheie-broască a acțiunilor reciproce necovalente, moleculele care se asociază se potrivesc între ele precum cheia în broască. Se cunosc mai multe metode computerizate care, pe baza modelului de mai sus, oferă un ajutor considerabil la proiectarea rațională a moleculelor. Aplicarea acestor metode este prezentată de autor pe baza exemplului analogilor tiroxinei, al derivaților benzamidinici substituiți care inhibă functionarea tripsinei și al tripeptidelor modificate. Se deschide posibilitatea presemnalării teoretice a acțiunii mutației în puncte asupra structurii și funcționării proteinelor, precum și a modelării centrilor activi ai biopolimerilor prin cristale mixte ale unor compuși relativ simpli. Metodele moderne de proiectare a moleculelor sînt utilizate actualmente la toate companiile chimice mai importante din întreaga lume, la elaborarea substanțelor de tip nou cu acțiune biologică, a materialelor plastice și a altor produse.

NARAY-SZABÓ, G., Magy. Kém. Lapja, **42**, nr. 10, oct. 1987, p. 361–366.

A.W.

Obținerea cărbunelui activat prin descompunerea termică a anvelopelor de automobil uzate. Eșantioane de anvelope de automobil uzate (pe bază de cauciuc natural) au fost supuse la descompunerea termică într-un reactor cu flux continuu, la temperaturi diferite, introducîndu-se în mod continuu apă la diverse debite. Pe aceste eșantioane au fost efectuate și experimente de piroliză. S-a constatat că, la descompunerea termică umedă, H_2 și CO au fost componentele primare ale amestecului gazos produs, iar hidrocarburile alifatice și alchilbenzenii au fost componentele majore ale produsului uleios. S-a constatat de asemenea că aria suprafeței a reziduului carbonic crește, iar cantitatea de reziduu descrește pe măsură ce debitul de apă alimentată și temperatura de reacție cresc. Astfel, la 1173 K, s-a obținut un reziduu de cărbune cu 87 m^2/g din piroliză, dar prin descompunerea termic umedă s-a obținut un reziduu de cărbune cu 1260 m^2/g suprafață specifică. Conform testului de adsorbție a vaporilor de benzen, acest reziduu de cărbune poate fi considerat un cărbune activat de bună calitate.

OGASAWARA, S., KURODA, M., WAKAO, N., Ind. Eng. Chem. Res., **26**, nr. 12, dec. 1987, p. 2552–2556.

A.W.

PVC plastifiat cu umplutură de hidroxid anorganic. S-a cercetat influența hidroxidului de aluminiu asupra caracteristicilor de ardere, a rezistenței la temperaturi scăzute și ridicate și altor proprietăți ale PVC plastifiat, cum ar fi conductibilitatea termică, corosivitatea gazelor de ardere a produsului, rezis-

tența la întindere și modulul M_{100}. Pe baza rezultatelor obținute se pot recomanda rețete pentru amestecuri de PVC plastifiat utilizabile pentru confecționarea învelișurilor de cabluri.

LIPTÁK, P., Plasty a Kauckuk 24, nr. 12, dec. 1987, p. 355—357.

T.A.

Influența unor polimeri asupra proprietăților elastomerilor termoplastici. S-a investigat influența unor materiale macromoleculare ca polietilena de înaltă presiune de tip Bralen KB 2—31, polipropilena Tatren TF 411, polistirenul Krasten 127, asupra proprietăților electrice și mecanice, cum ar fi modulul M_{100}, rezistența la întindere, momentul de răsucire, duritatea etc., a elastomerilor termoplastici pe bază de SBR-EPDM, obținuți prin metoda de vulcanizare dinamică. S-a utilizat sistemul de reticulare sulf-TMTD. Aprecierea rezultatelor prezentate sub formă grafică s-a făcut în primul rînd din punctul de vedere al posibilității utilizării elastomerilor obținuți în industria de cabluri. S-a constatat că pentru elastomerii cu utilizări generale este potrivit ca aditiv materialul Bralen KB 2—31. Aditivii pe bază de polipropilenă și polistiren au dus la obținerea unor elastomeri cu proprietăți mecanice inferioare. Pentru unele scopuri se poate utiliza polipropilena Tatren TF 411 în doze reduse, iar polistinreul de tip Krasten 127 este util doar ca agent de modificare.

LACOK, J. și BINA, J., Plasty a Kaucuk, 24, nr. 11, noiemb. 1987, p. 325—329.

T.A.

Acoperirea materialelor textile cu amestecuri de cauciucuri fără utilizarea de solvenți organici. Se propune o tehnologie nouă de cauciucare a materialelor textile cu ajutorul amestecurilor de cauciucuri lichide. Metoda se caracterizează prin aceea că pentru asigurarea adeziunii necesare nu se tratează suportul textil ci se aplică în prealabil un strat de cauciuc conținînd 5% oligodiendiizocianat, urmînd cel de-al doilea strat de cauciuc și prelucrare finală. Prin aplicarea acestei tehnologii într-o instalație de capacitate de 6 mil. metri anual se realizează o economie de energie de 33%, economie de benzină de 125 t/an și se eliberează 8 muncitori.

SMATLOVA, T. și BALEJA, M., Plasty a Kauck, 24, nr. 11, noemb. 1987, p. 332—334.

T.A.

Rășini ureoformaldehidice ca material de ambalare pentru îngrășăminte industriale cu acțiune întîrziată. Conținutul de formaldehidă și adaosul de plastifiant au influență netă asupra porozității rășinilor ureoformaldehidice și ca urmare asupra proprietăților mecanice și permeabilității acestora — factori importanți în utilizarea acestor rășini la confecționarea ambalajelor pentru uree granulată. Permeabilitatea foliilor a fost caracterizată prin determinarea valorilor coeficienților de difuziune efectivă, găsite pe baza masurării fluxului de uree prin membrane plane de diferite grosimi, Rezultatele sînt prezentate sub forma unei serii de grafice. Se dă și schema aparaturii folosite pentru determinarea fluxului de uree ca soluție apoasă prin membrane din materiale polimere.

GLASER, V., STAJER, P., VIDENSKY, J., SVANDOVA, P. și KNOR, V., Chem. Prům. 37, nr. 11, noemb. 1987, p. 577—581.

brevete

PROCEDEU DE OBȚINERE A UNUI COLORANT MONOAZOIC

Brevet R.S.R. nr. 92731

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui colorant monoazoic prin monocuplarea acidă a acidului 5-nitroantranilic diazotat cu acidul 1-amino-8-naftol-3, 6,-disulfonic, în prezența unui agent de dispersare, pentru realizarea unui randament superior și obținerea unei purități avansate a colorantului.

Procedeul realizează cuplarea prin adăugarea unei soluții cu temperatura de 0 ... 2°C de sare monosodică a acidului 1-amino-8-naftol-3,6 disulfonic, sub agitare energică, în prezența ureei și a unui agent de dispersie de tipul produselor de condensare a acizilor naftalinsulfonici cu formaldehida, la cantitatea stoichiometrică de sare de diazoniu a acidului 5-nitroantranilic, temperatura în decursul cuplării fiind menținută între 0 și 5°C și *p*H-ul între 1 și 3.

Procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje:

— randamentul procesului de cuplare este superior cu 6—10% celui cunoscut;

— puritatea colorantului monoazoic este net superioară celui obținut prin procedeul cunoscut;

— scurtarea cu 2—3 h a duratei cuplării.

Dosar nr. 120087
Data înregistrării: 12.09.85
Data publicării: 30.09.87
Int. Cl.[4]: CO9B29/00

Solicitant: Centrul de Chimie, Timișoara
Titular: Întreprinderea de Coloranți „Colorom", Codlea, jud. Brașov

cronică

În ziua de 10 iunie 1988, în cadrul Academiei Republicii Socialiste România, s-au desfășurat lucrările celei de-a 13-a ediții a mesei rotunde „Date de echilibre între faze", organizată de către ICECHIM—București, Centrul de Chimie Fizică în colaborare cu Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Rafinării — Ploiești. În deschiderea lucrărilor, la care au participat peste 40 de cadre de specialiști din cercetare, învățămînt și producție, prof. V. Em. Sahini, din partea prezidiului Academiei Republicii Socialiste România, și prof. C. Luca, din partea Institutului Central de Chimie, au scos în evidență aportul deosebit adus de aceste cercetări în domeniul proceselor de separare întîlnite atît de des în tehnologiile chimice. Întîlnirea a prilejuit, de asemenea, comemorarea a 100 de ani de la publicarea ecuației Antoine prin lucrarea prezentată de F. A. Gothard, Gheorghița Jinescu și Victoria Săvescu.

Principalele aspecte dezbătute cu ocazia acestei ediții s-au referit la utilizarea ecuațiilor de stare la calculul echilibrelor lichid-vapori (D. Geană, Institutul Politehnic, București); problema consistenței datelor de echilibru la presiuni ridicate (M. Alexe, G. Panaitescu, F. Gothard, Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Rafinării — Ploiești); utilizarea ecuațiilor de stare al presiuni joase (V. Feroiu, D. Geană, O. Landauer, Institutul Politehnic — București), echilibre la presiuni moderate (V. Trache, F. Gothard, Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Rafinării — Ploiești). O serie de expuneri și dezbaterile care le-au urmat au avut ca obiect studiul experimental al echilibrelor lichid-vapori în sisteme multifazice (T. Mihai, I. Precup, C. Strătulă, Institutul de Petrol și Gaze—Ploiești), în sistemul hidrocarburi aromatice — MEG — NMP (I. Cheța, I. Precup, C. Strătulă, Institutul de Petrol și Gaze—Ploiești), în sistemul metanol — acetat de vinil (L. Simoiu, G. Mocioacă, L. Aribășoiu, D. Cioroianu, Centrul de Cercetări pentru Îngrășăminte Chimice—Craiova), în sisteme de metilclorsilani (T. Rugină, L. Săcărescu, M. Marcu, A. Angheluță, I. Văcărescu, N. Rădulescu, Institutul „Petru Poni"—Iași) și în sisteme formate din toluen și derivații săi clorurați (A. Bârhală, F. Gothard, D. Marchidan — ICECHIM—București, Centrul de Chimie Fizică). Nu a lipsit din tematica întîlnirii tratarea datelor de echilibru lichid-vapori prin metoda UNIFAC (D. Bădică, H. Culețu, D. Valentin, L. Teodorescu, R. Ion, P. Vasilescu, O. Floarea — Institutul de Energetică Chimică și Biochimică—București și Institutul Politehnic—București). O trecere în revistă a proiectelor de cercetare în direcții de vîrf ale studiului echilibrelor între faze fluide sub egida IUPAC și ICSU — CODATA cu referiri la contribuții românești la schimbul internațional de valori științifice în acest domeniu a fost prezentată de F. A. Gothard.

Lucrările mesei rotunde s-au încheiat cu prezentarea variantei conversationale a pachetului de programe din metodologia de fundamentare a proceselor de separare prin rectificare și extracție (I. Burlacu, Mihaela Ionescu — Combinatul Petrochimic—Borzești), însoțită de demonstrații pe un calculator IUNIOR pus la dispoziție participanților în acest scop de Centrul de Calcul al Ministerului Industriei Chimice și Petrochimie — București.

Prin bogatul conținut de idei al lucrărilor expuse și schimbul viu de opinii prilejuit de cea de-a 13-a ediție a mesei rotunde „Echilibre între faze", întîlnirea a reușit să facă cunoscute realizările diferitelor colective.

F. A. GOTHARD
D. I. MARCHIDAN

cronică

În vederea reducerii importului de materii prime și a îmbunătățirii calității produselor cosmetice, Comisia de medicamente și cosmetice, din cadrul Consiliului Național al Inginerilor și Tehnicienilor, în colaborare cu Intreprinderea de Produse Cosmetice „Miraj", București, a organizat, în ziua de 24 iunie 1988, o masă rotundă la care au participat specialiști care își desfășoară activitatea în domeniile cosmetic și farmaceutic. Cu această ocazie s-a menționat, încă o dată, necesitatea înlocuirii materiilor prime, din import cu cele indigene, în vederea asigurării unei baze tehnico-materiale indigene destinate fabricării și diversificării produselor cosmetice și de parfumerie.

Specialiști din fabricile producătoare de cosmetice și de la Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice din București au prezentat o serie de realizări și cercetări orientate în trei direcții:

— înlocuirea unor materii prime din import cu materii similare indigene;

— înlocuirea de materii prime din import cu alte materii prime indigene;

— reformularea de produse noi cu grad mare de indigenizare.

Din materialele prezentate a reieșit că activitatea de reducere a importului de materii prime pentru uz cosmetic a început la Întreprinderea de Produse Cosmetice „Miraj" încă din anul 1972, prin colaborările inițiate cu institutele de învățămînt superior și institutele de cercetare de profil. Colaborarea s-a concretizat în primii ani în asimilarea în țară a materiilor prime odorante de sinteză necesare industriei de parfumerie, în cercetări, valorificări și microproducție. În următorii ani, Întreprinderea de Produse Cosmetice „Miraj" a dezvoltat colaborările cu Institutul de Cercetări Chimice—București, în vederea lărgirii și diversificării bazei de materii prime de uz cosmetic, dintre care se menționează: agenți activi de suprafață pentru șampoane; emulgatori pentru emulsii cosmetice; substanțe pelicilogene; extracte de plante; substanțe biologic active; conservanți; înlocuitori de cetaceum; clorhidrol; pigmenți; coloranți.

S-au menționat, de asemenea, o serie de preocupări în ceea ce privește cercetarea unor noi agenți activi de suprafață, de tip comperlani, pentru mărirea puterii de spumare și stabilizarea spumei; a unor lianți pentru pastele de dinți; în vederea valorificării uleiurilor volatile în compozițiile de parfumare și a unor extracte vegetale și coloranți pentru condiționarea produselor cosmetice; pentru obținerea unor noi derivați de lanolină, de pigmenți sidefați, principii active moderne, proteine, acizi nucleici.

Realizările în acest domeniu sînt rezultatul colaborării dintre specialiști de la Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, București și Cluj, Institutul de Cercetări Chimice, București facultăți cu profil chimic și specialiști din producția cosmetică.

Discuțiile care au avut loc cu ocazia organizării acestei mese rotunde au facilitat un schimb de experiență și o cunoaștere a preocupărilor specialiștilor atît din domeniul cosmetic, cît și din domenii care au tangență cu această activitate. S-a subliniat că, în condițiile reducerii importului de materii prime, fabricarea unor produse cosmetice de calitate va fi asigurată numai prin impulsionarea industrializării cercetărilor tehnologice și concretizarea unor probleme pe care aceasta le implică.

MARIA MARIN

PREZENTAREA MANUSCRISULUI

Materialele se pot prezenta redacţiei spre publicare fie sub formă de articole, fie sub formă de scurte comunicări. Acestea din urmă se publică cu prioritate pe răspunderea autorilor, fără o prealabilă revizie tehnică. Nu se primesc spre publicare memorii sau rapoarte tehnice.

De asemenea, în Revista de Chimie nu se pot publica lucrări apărute în alte reviste din ţară sau străinătate. Prin apariţia unei lucrări în revistă, dreptul de autor trece asupra revistei. Ca atare, această lucrare nu mai poate fi trimisă spre publicare, integral sau parţial, unei alte reviste de specialitate, decît cu autorizaţia Comitetului de redacţie al Revistei de Chimie.

Fiecare manuscris trimis spre publicare revistei trebuie să fie însoţit de aprobarea în scris, pentru publicare, din partea institutului sau întreprinderii în cadrul căreia s-a efectuat lucrarea.

Manuscrisele se vor înainta redacţiei în două exemplare, bătute la maşină la două rînduri (31 rînduri × 65 semne = 2000 semne pe pagină), pe o singură faţă a hîrtiei, cu paginile numerotate în continuare. Se vor evita corecturi de mînă. Volumul textului de articol să nu depăşească 13 pagini (fără figuri). Materialele pentru rubrica „Scurte comunicări" să nu depăşească trei pagini dactilografiate. Manuscrisele vor cuprinde:

1. *Titlul lucrării*, cît mai precis, din care să reiasă exact, concret şi complet, conţinutul lucrării.
2. *Prenumele, numele complet* al autorilor, specialitatea.
3. *Denumirea laboratorului sau a secţiei* din institutul sau întreprinderea în care s-a efectuat lucrarea.
4. *Textul lucrării.*

4.1. Redactarea lucrării să fie simplă, concisă şi clară; se vor evita repetări şi lungiri inutile cu material care nu este legat direct de subiect.

4.2. Structura articolului să fie astfel încît partea introductivă (de documentare) să fie distinctă de partea de contribuţie originală. Unde este cazul, această din urmă parte să fie subdivizată în: partea experimentală, interpretarea rezultatelor, partea de discuţie.

4.2.1. Partea introductivă va cuprinde, în mod clar şi concis, expunerea generală a problemei studiului propus; se vor evita consideraţiile generale sau repetarea unor fapte cunoscute. Ca dimensiune, partea introductivă să reprezinte cel mult a patra parte din volumul total al lucrării.

4.2.2. Partea experimentală va cuprinde expunerea lucrărilor efectuate, clar, simplu şi concis, în vederea posibilităţii reproducerii după datele prezentate. Se recomandă ca rezultatele experimentărilor să fie date fie sub formă de tabele, fie de diagrame, dar nu sub ambele forme.

4.2.3. Interpretarea sau discuţia rezultatelor lucrării se va face printr-o expunere purtată la un înalt nivel ştiinţific, ţinîndu-se seamă de lucrările literaturii de specialitate mondiale din acest domeniu.

4.2.4. Se recomandă ca la sfîrşitul articolului să se introducă concluzii asupra lucrării.

4.3. Nomenclatura să fie corespunzătoare, clară şi univocă, să se conformeze cît mai exact regulilor pentru nomenclatura în chimie. În text este preferabil să se folosească numele substanţelor în loc de formule chimice (de exemplu, peroxid de benzoil în loc de $C_6H_5COO)_2$); totuşi formulele tuturor substanţelor mai puţin binecunoscute trebuie prezentate cel puţin o dată în articol. Să se evite utilizarea de denumiri codificate sau prin litere ale compuşilor.

4.4. Diagramele, figurile şi fotografiile vor fi denumite „figuri". Ele vor fi numerotate în continuare, cu cifre arabe, indicîndu-se la marginea manuscrisului, pentru fiecare figură, locul aproximativ unde trebuie să apară în text. Legendele figurilor se vor scrie pe o foaie separată. Referirile la figuri se vor face prin numere, nu cuvintele „mai sus" sau „mai jos". Numărul figurilor să fie cît mai redus posibil.

Figurile se vor desena pe foi separate cît mai clar şi explicit, în mărime dublă decît urmează să apară tipărite. Fotografiile se vor preda sub formă de copii pozitive, şi nu clişee. Pe fiecare figură, pe verso, se vor indica titlul articolului şi numele autorului.

4.5. Tabelele vor fi numerotate în continuare cu cifre arabe. Fiecare tabel va avea un titlu. Dimensiunile tabelelor trebuie să corespundă formatului revistei. Unităţile folosite trebuie specificate explicit. Referirile la tabele se vor face după numere (ca la figuri).

4.6. Formulele care pot fi culese la tipărire vor fi bătute la maşină în text; cele care nu se pot culege tipografic şi deci necesită clişee trebuie desenate pe foi separate, cît mai clar posibil, indicîndu-se în manuscris locul unde trebuie introdus clişeul respectiv. Referirile din text la formule se pot face prin numere romane scrise între paranteze rotunde.

4.7. Prescurtările şi unităţile de măsură se vor nota conform STAS-urilor în vigoare şi indicaţiilor date în anexă.

5. *Indicaţiile bibliografice* vor fi numerotate în continuare, în ordinea citării şi notate în text prin cifre corespunzătoare, în paranteze pătrate.

5.1. Citarea articolelor de revistă trebuie să cuprindă: numele tuturor autorilor cu iniţiala prenumelui (înaintea ultimului autor se va scrie: şi), titlul periodicului prescurtat (după ultima ediţie de la List of Periodicals Abstracted by Chemical Abstract), numărul volumului (tomului), în cifre arabe, subliniat, numărul de ordine al numărului periodicului, anul apariţiei şi pagina la care începe, precedată de prescurtarea p.

În cazul cînd referinţa nu a fost citată în original, se va indica după ea şi revista de referate care a fost consultată.

5.2. Citarea textelor din cărţi sau tratate trebuie să cuprindă: numele tuturor autorilor cu iniţiala prenumelui, titlul cărţii, numărul ediţiei în cifre arabe, numărul volumului (tomului) subliniat, editura, localitatea unde a fost editată cartea, anul apariţiei, pagina (sau paginile) la care se face referirea, precedată de prescurtarea p.

5.3. Citarea brevetelor trebuie să cuprindă: autorul sau firma, ţara şi numărul brevetului, data şi revista de referate.

6. *Un rezumat*, de 10—15 rînduri dactilografiate, al conţinutului, care va reflecta cît mai fidel, într-o formă concisă şi clară, scopul şi conţinutul lucrării, va fi predat pe o foaie separată (numai pentru articole).

7. *Numele, adresa şi numărul de telefon* al autorului articolului delegat să ducă discuţiile cu redacţia şi să semneze pentru „bun de tipar" vor fi indicate, de asemenea, pe o foaie separată.

Pentru modificări redacţionale esenţiale pe manuscrise, redacţia va cere aprobarea autorilor. Aceştia vor primi, în orice caz, articolul lor, în formă culeasă, pentru corecturi tipografice de „bun de tipar". Corecturile trebuie efectuate după STAS 1032-59 „Corecturi tipografice". Autorii au dreptul să modifice numai greşeli tipografice sau erori: nu se va ţine seamă de modificări stilistice. Materialul corectat trebuie restituit redacţiei Revistei de Chimie în decurs de cel mult două zile.

Materialele destinate publicării vor fi trimise pe adresa: REVISTA DE CHIMIE. Calea Plevnei 139, telefon 49.22.60, Sect.6, Bucureşti. C.P. 12—202, cod. 77 131.

TÎRGUL DE LA LEIPZIG

Republica Democrată Germană

Centrul comercial mondial Leipzig vă oferă într-un singur loc și în numai șapte zile:

- Tratative în domenii reprezentative ale industriei R.D.G.
- Încheierea de afaceri și contacte cu parteneri comerciali din întreaga lume
- Informații și tehnologii de înaltă productivitate în ramura industrială care vă interesează

Tema Tîrgului de la Leipzig, ediția de toamnă 1988:
„Aparatură de măsură, control și reglare integrată sistemelor de producție — calea spre creșterea eficienței"

Pentru comerț internațional și progres tehnic!

Invitații pentru Tîrg și informații puteți obține la O.N.T. Carpați sau la Reprezentanța Comercială a Ambasadei R.D.G. în R.S.R., str. Dumbrava Roșie nr. 4, București.

O.N.T. Carpați organizează călătorii pentru grupe de experți cu participare gratuită la conferințele de specialitate și la vizitarea Tîrgului cu ghizi specializați.

de la 4.09 la 10.09.1988

PUBLICOM

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacția: Calea Plevnei 139, Sectorul VI, 77131 București, CP 12—202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim.
Administrația: I.A.D.T.I.Ch.P. — București, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 49 53 54 sau 49 65 80, int. 148; cont virament 30.14.6.03.01, B.N.R.S.R. filiala sectorului IV. Abonamente și comenzi de publicitate se primesc pe adresa administrației. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia sector export — import presă, P.O. Box 12 — 201, telex 10376 — prsfir, București, Calea Griviței nr. 64 — 66, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică", Calea Șerban Vodă — 135, București

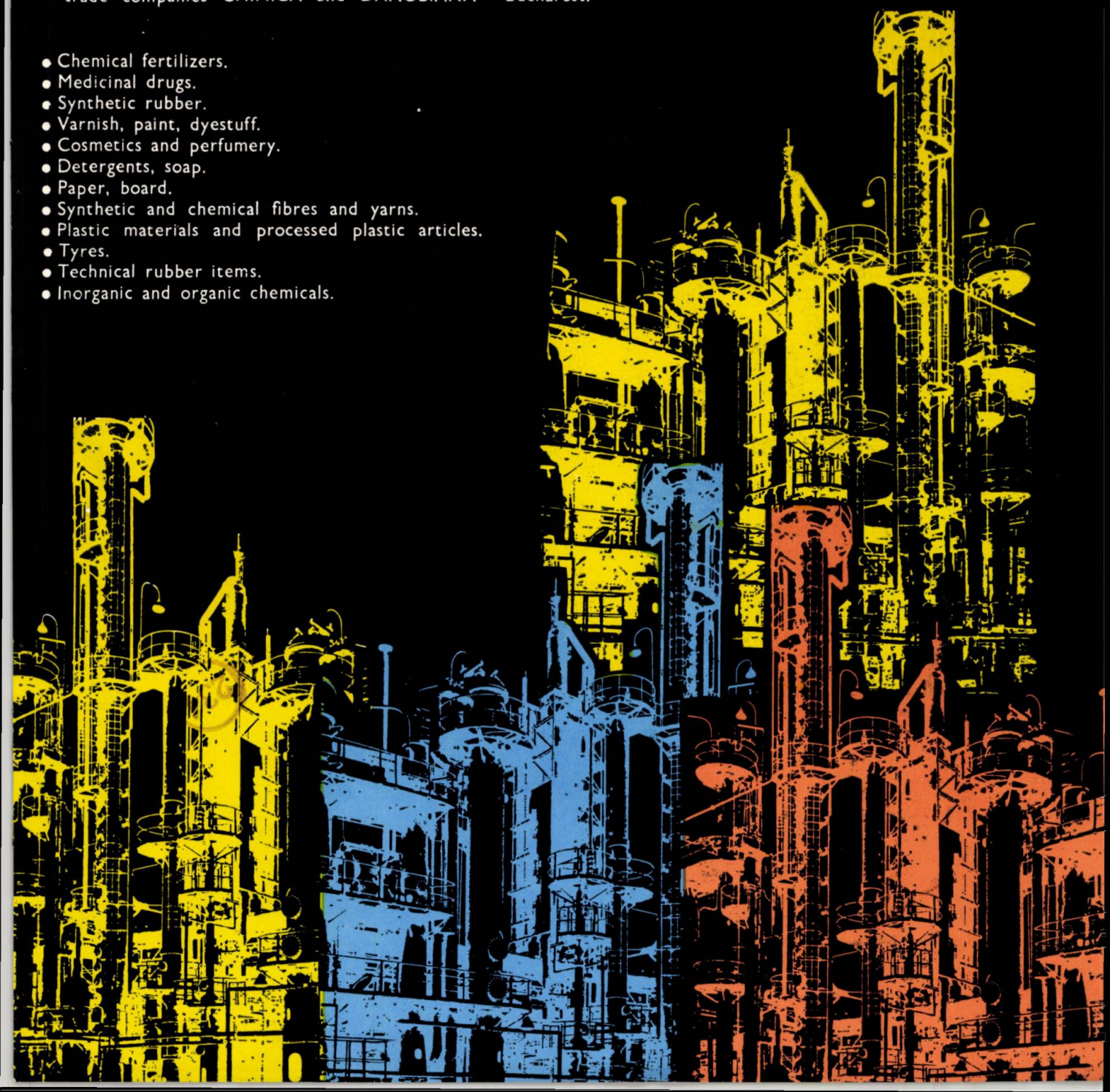
Index 44304

Romanian chemical and petrochemical industry

present on over 80 markets world-wide!

— 20 per cent of the overall national industrial output.
— 17 per cent of the country's exports.
— Development, diversification, modernization.
— Superior rendering valuable of raw materials.
— Wide-range, high quality products exported through the foreign trade companies CHIMICA and DANUBIANA — Bucharest.

- Chemical fertilizers.
- Medicinal drugs.
- Synthetic rubber.
- Varnish, paint, dyestuff.
- Cosmetics and perfumery.
- Detergents, soap.
- Paper, board.
- Synthetic and chemical fibres and yarns.
- Plastic materials and processed plastic articles.
- Tyres.
- Technical rubber items.
- Inorganic and organic chemicals.



ROMANIAN TYRES

COMFORT, SECURITY, LONG-RAGE ON ANY ROAD!

The Romanian tyre-manufacturing industry offers for export high quality products, under world—wide known trade marks *Danubiana* and **VICTORIA**

From the export list:

- Radial car tyres, steel belted — D210, D218, D310.
- Radial car tyres, textile belted — D91, D201, D202.
- Radial lorry tyres, steel belted and all-steel — D410, D510, D530.
- Lorry tyres, cross-ply — V78, V95, V122, D135, D136.
- Tyres for tractors and other agricultural machines, bias and radial construction.

EXPORTER:

DANUBIANA — Foreign Trade Company

Bucharest — Romania ● 10, Republicii Blvd. ● P.O.B.: 1—74
Phone: 15.60.51/15.60.52 ● Telex: 11184/11697 Danex-R

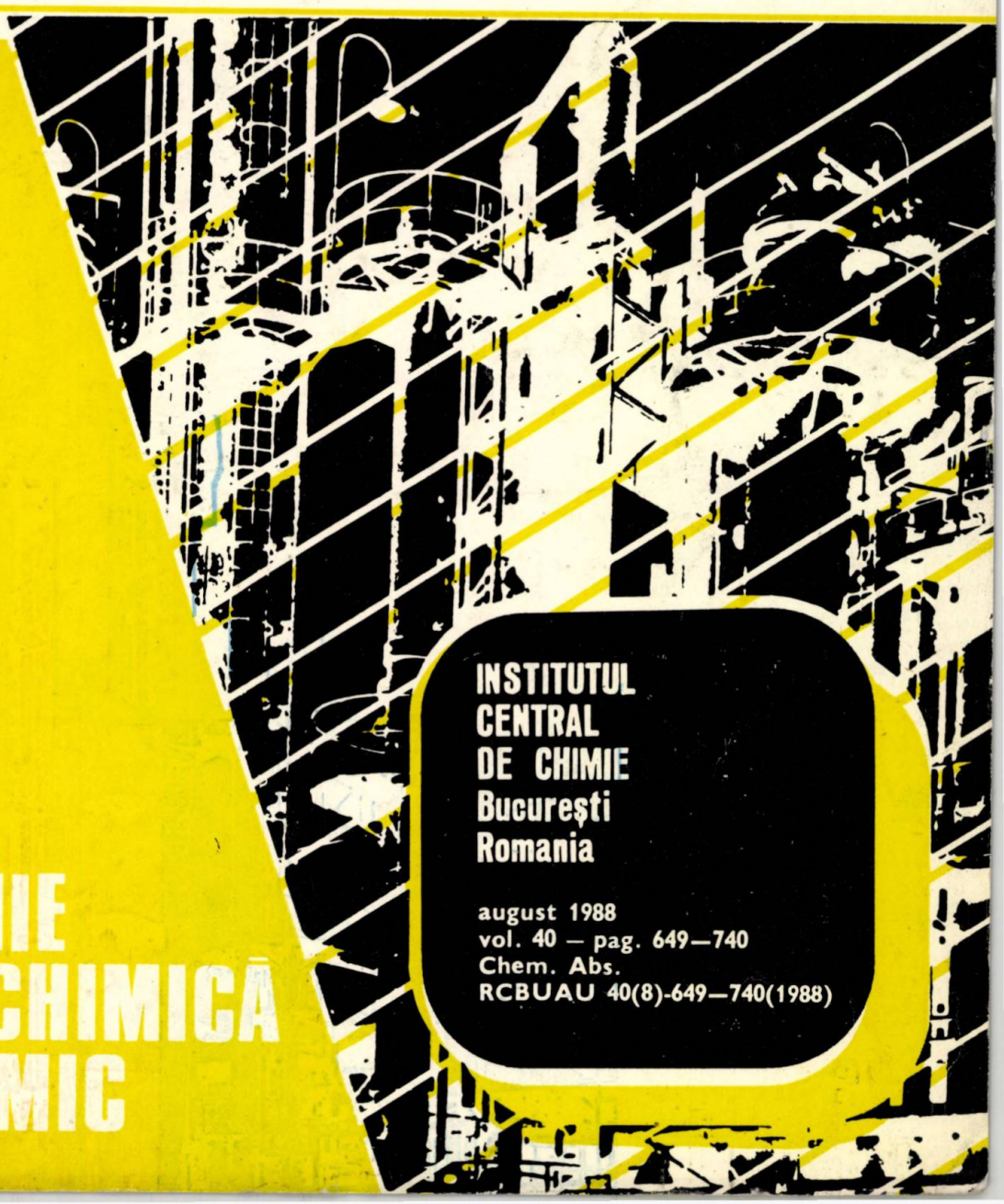
E 1446

8.88

REVISTA DE CHIMIE

„Referentiul"

R 1988 OCT 18



CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
Romania

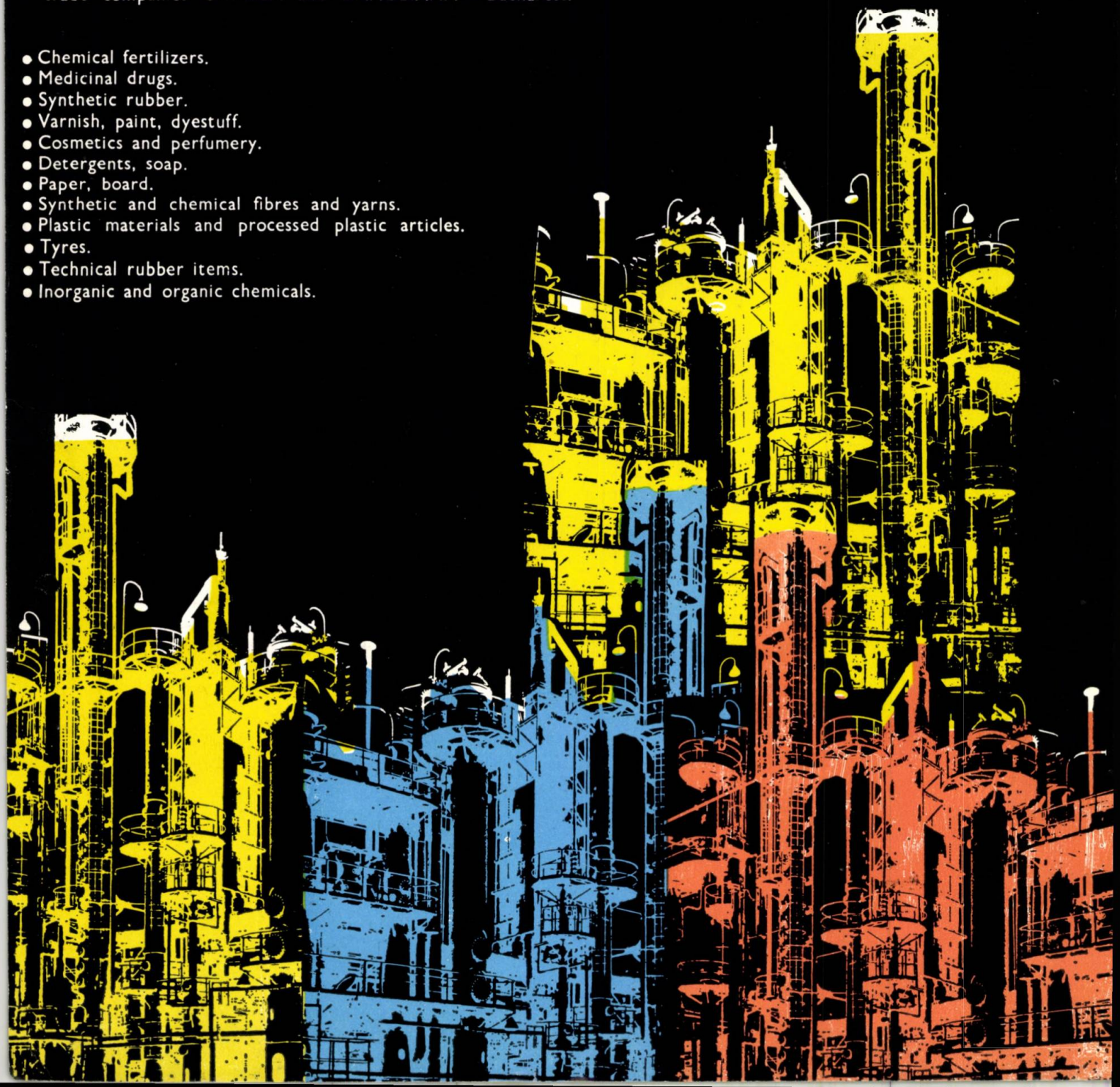
august 1988
vol. 40 – pag. 649–740
Chem. Abs.
RCBUAU 40(8)-649–740(1988)

Romanian chemical and petrochemical industry

present on over 80 markets world-wide!

— 20 per cent of the overall national industrial output.
— 17 per cent of the country's exports.
— Development, diversification, modernization.
— Superior rendering valuable of raw materials.
— Wide-range, high quality products exported through the foreign trade companies CHIMICA and DANUBIANA — Bucharest.

- Chemical fertilizers.
- Medicinal drugs.
- Synthetic rubber.
- Varnish, paint, dyestuff.
- Cosmetics and perfumery.
- Detergents, soap.
- Paper, board.
- Synthetic and chemical fibres and yarns.
- Plastic materials and processed plastic articles.
- Tyres.
- Technical rubber items.
- Inorganic and organic chemicals.



E 1446

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

august 1988
vol. 39, pag. 649 — 740
Chem. Abs.:
RCBUAU 39 (8) 649 — 740
(1988)

8

COLEGIUL DE REDACŢIE

MARIA IONESCU (preşedinte); GAVRIL MUSCA (vicepreşedinte); SEVER ŞERBAN (vicepreşedinte).
FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI; MIHAI ELIAN; EMIL GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA; IONEL HAIDUC; VALERIU JINESCU; DIAMANTA LAUDONIU; CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; BUJOR OLTEANU; NICOLAE POPOVICI; IULIU RUŢĂ; CONSTANTIN SÂRBU; TEODOR ŞUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU
NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); VICTORIA ANTONIU (secretar principal de redacţie); CAMELIA SUCIU (redactor)

M. NUŢIU, C. IDIŢOIU şi E. DENEŞ
Sinteze de noi eter-esteri ai glicerinei 653

M. PORAICU, E. MERCA şi P. TRIBUNESCU
Determinarea constantelor de formare a complecşilor moleculari ai hidrochinonei cu uree şi dietilenglicol 658

S. EISLER, F. PETER, C. CSUNDERLIK, G. POP şi G. MUSCA
Obţinerea acidului tartric din acid maleic şi apă oxigenată cu catalizatori wolframici 660

A. MEGHEA, F. ZĂLARU, I. PELEANU şi D. VĂCĂRESCU
Studiul materiei organice diseminate în roci sedimentare. I. Izolarea kerogenului 664

M. ŞTEFĂNESCU, V. SASCA şi G. SAVII
Determinarea termogravimetrică a parametrilor cinetici ai reacţiei de reducere a oxidului de cupru cu hidrogen 670

S. PETRESCU şi C. CALISTRU
Cercetarea procesului de dizolvare a clorurii de potasiu în soluţie de sulfat de amoniu. I. Cercetarea echilibrului 677

O. FLOAREA şi M. MIHAI
Optimizarea filtrării. III. Determinarea valorilor optime ale diferenţei de presiune şi ale volumului de filtrat 682

G. MIHĂILĂ, A. POPA, M. CRUCEANU, E. POPOVICI şi C. CIUGUREANU
Echilibrul lichid—vapori în sisteme binare cu derivaţi cloruraţi ai acetilenei 687

V. PLATON
Aspecte economice ale acţiunii de modernizare a instalaţiilor energointensive 691

H. M. MOŢIT şi I. NISTOR
Extinderea utilizării rotametrelor folosind curbele de conversie. Calculul şi desenarea automată a scărilor de debit 698

C. MĂRUŢOIU, D. GHEBAN, M. CONDOR şi L. GHEBAN
Separarea şi identificarea unui amestec de aminoacizi utilizaţi în practica medicală prin cromatografia pe strat subţire 706

S. NIŢĂ, A. VOICULESCU şi A. CHIRIŢĂ
Determinarea alantoinei din produse farmaceutice 708

S. CIOLAC, E. VASILESCU şi G. MORCAN
Efectul aluminiului asupra coroziunii aliajelor Ti—Mo în medii de acizi reducători 712

SCURTE COMUNICĂRI

L. VLĂDESCU şi G. SPIRIDON
Determinarea spectrometrică a ionilor clorat cu acid cromotropic 718

I. VODNÁR şi D. VODNÁR
Caracterizarea hidrodinamică şi matematică a aparatelor cu tuburi de peliculizare-barbotare, fără recirculare, aplicînd debite de lichid mijlocii 719

Biotehnologie 721 • Brevete 676, 681, 690, 705 • Documentare 733 • Noutăţi pe meridiane 723 • Recenzii 652, 657, 663.

INHALT

M. NUŢIU, C. IDIŢOIU, E. DENEŞ
Synthesen von neuen Glyceroletern esthern 653

M. PORAICU, E. MERCA, P. TRIBUNESCU
Bestimmung der Bildungskonstanten der Molekularkomplexe von Hydrochinon mit Harnstoff und Diethylenglykol 658

S. EISLER, F. PETER, C. CSUNDERLIK, G. POP, G. MUSCA
Herstellung der Weinsäure aus Maleinsäure und Wasserstoffperoxid mit Wolframkatalysatoren 660

A. MEGHEA, F. ZĂLARU, I. PELEANU, D. VĂCĂRESCU
Untersuchung des im sedimentären Gestein verteilten organischen Stoffes. I. Trennung von Kerogen 664

M. ŞTEFĂNESCU, V. SASCA, G. SAVII
Thermogravimetrische Bestimmung der kinetischen Parameter der Reduktionsreaktion von Kupferoxid mit dem Wasserstoff 670

S. PETRESCU, C. CALISTRU
Untersuchung des Lösungsprozesses von Kaliumchlorid in Ammoniumsulfatlösung. I. Untersuchung des Gleichgewichts 677

O. FLOAREA, M. MIHAI
Optimierung des Filtrierverfahrens. III Bestimmung der optimalen Werte der Druckdifferenz und des zu filtrierenden Durchsatzes 682

G. MIHĂILĂ, A. POPA, M. CRUCEANU, E. POPOVICI, C. CIUGUREANU
Das Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewicht in den binären Systemen mit chlorierten Derivaten von Acetylen 687

V. PLATON
Wirtschaftliche Betrachtungen der Modernisierungstätigkeit der energetisch-intensiven Anlagen 691

H. M. MOŢIT, I. NISTOR
Erweiterung der Anwendung der Rotameter mit Hilfe der Umsatzkurven. Rechnung und automatisierte Auftragung der Umsatzstufen 698

C. MĂRUŢOIU, D. GHEBAN, M. CONDOR, L. GHEBAN
Trennung und Identifizierung eines in der Medizinpraksis angewendeten Aminsäurengemisches durch Dünnschichtchromatographie 706

S. NIŢĂ, A. VOICULESCU, A. CHIRIŢĂ
Bestimmung von Alantoin aus den pharmazeutischen Erzeugnissen 708

S. CIOLAC, E. VASILESCU, G. MORCAN
Wirkung des Aluminiums auf die Korrosion der Ti-Mo-Legierungen in Medien von Reduktionssäuren 712

KURZBERICHTE

L. VLĂDESCU, G. SPIRIDON
Spektrometrische Bestimmung der Chlorationen mit Chromatropinsäure 718

I. VODNÁR, I. D. VODNÁR
Hydrodynamische und mathematische Charakterisierung der Geräte mit Filmbildenden-Durchperlenröhren ohne Umlauf, unter Anwendung von mittleren Flüssigkeitsumsätzen 719

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

SOMMAIRE

M. NUŢIU, C. IDIŢOIU, E. DENEŞ
Synthèses de nouveaux éther-esthers de la glycérine 653

M. PORAICU, E. MERCA, P. TRIBUNESCU
Détermination des constantes de formation des complexes moléculaires de la hydroquinone à urée et diéthylèneglycol 658

S. EISLER, F. PETER, C. CSUNDERLIK, G. POP, G. MUSCA
Obtention de l'acide tartrique de l'acide maléïque et eau oxygénée à catalyseurs de wolframe 660

A. MEGHEA, F. ZĂLARU, I. PELEANU, D. VĂCĂRESCU
Etude de la matière organique disséminée en roques sédimentaires. I. Isolement du kérogène 664

M. ŞTEFĂNESCU, V. SASCA, G. SAVII
Détermination thermogravimétrique des paramètres cinétiques de la réaction de l'oxyde de cuivre à hydrogène 670

S. PETRESCU, C. CALISTRU
Recherche du processus de dissolution du chlorure de potassium en solution de sulfate d'ammonium. I. Recherche de l'équilibre 677

O. FLOAREA, M. MIHAI
Optimisation de la filtration. III. Détermination des valeurs optimales de la différence de pression et du volume à filtrer 682

G. MIHĂILĂ, A. POPA, M. CRUCEANU, E. POPOVICI, C. CIUGUREANU
Equilibre liquide-vapeurs en systèmes binaires à dérivés chlorurés de l'acétylène 687

V. PLATON
Aspects économiques de l'action de modernisation des installations énergointensives 691

H. M. MOŢIT, I. NISTOR
Extenstion de l'utilisation des débitmètres en employant les courbes de conversion. Calcul et dessin automatique des échelles de débit 698

C. MĂRUŢOIU, D. GHEBAN, M. CONDOR, L. GHEBAN
Séparation et identification d'un mélange d'aminoacides utilisés dans la pratique médicale par chromatographie à couche mince 706

S. NIŢĂ, A. VOICULESCU, A. CHIRIŢĂ
Détermination de l'alantöine des produits pharmaceutiques 708

S. CIOLAC, E. VASILESCU, G. MORCAN
Effet de l'aluminium sur la corrosion des alliages Ti-Mo en milieux d'acides réducteurs 712

BRÈVES COMMUNICATIONS

L. VLĂDESCU, G. SPIRIDON
Détermination spectrométrique des ions de chlorate à acide chromotropique 718

I. VODNÁR. I. D. VODNÁR
Caractérisation hydrodynamique et mathématique des apparéils à tubes de pelliculisation-barbotage, sans récirculation, en appliquant des débits de liquide moyens 719

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România

CONTENTS

M. NUȚIU, C. IDIȚOIU, E. DENEȘ

Syntheses of New Ether-Esters of the Glycerine 653

M. PORAICU, E. MERCA, P. TRIBUNESCU

Determination of the Formation Constants of Molecular Complexes of Hydroquinone with Urea and Diethyleneglycol 658

S. EISLER, F. PETER, C. CSUNDERLIK, G. POP, G. MUSCA

Manufacturing of Tartaric Acid from Maleic Acid and Hydrogen Dioxide with Tungsten Catalysts 660

A. MEGHEA, F. ZĂLARU, I. PELEANU, D. VĂCĂRESCU

Study of the Organic Material Disseminated in Sedimentary Rocks. I. Studies Regarding the Separation of Kerogene 664

M. ȘTEFĂNESCU, V. SASCA, G. SAVII

Thermogravimetrical Determination of the Kinetic Parameters of the Reduction of Cupric Oxide with Hydrogen 670

S. PETRESCU, C. CALISTRU

Study of the Process of Potassium Chloride Dissolution in an Ammonia Sulphate Solution. I. Study of Equilibrium 677

O. FLOAREA, M. MIHAI

Optimization of Filtering. III. Determination of Optimal Values of the Pressure Difference and of the Filtrated Volume 682

G. MIHĂILĂ, A. POPA, M. CRUCEANU, E. POPOVICI, C. CIUGUREANU

Liquid-Vapour Equilibrium in Binary Systems with Chlorinated Derivatives of the Acetylene 687

V. PLATON

Economic Aspects of the Upgrading of Energy Consumming Plants 691

H. M. MOȚIT, I. NISTOR

Expansion of Rotameter Application by Use of the Conversion Curves. Calculation and Automatic Drawing of the Flow Scale 698

C. MĂRUȚOIU, D. GHEBAN, M. CONDOR, L. GHEBAN

Separation and Identification of an Amino-acid Mixture Applied in the Medical Practice by Thin Layer Chromatography 706

S. NIȚĂ, A. VOICULESCU, A. CHIRIȚĂ

Determination of Allantoin in Pharmaceuticals 708

S. CIOLAC E. VASILESCU, G. MORCAN

Effect of Aluminium on the Corrosion of Ti—Mo Alloys in Reducing Acid Media 712

BRIEF REPORTS

L. VLĂDESCU, G. SPIRIDON

Spectrometric Determination of Chlorate Ions with Chromotropic Acid 718

I. VODNÁR, I. D. VODNÁR

Hydrodynamic and Mathematical Characterization of Devices with Stripping-Barbotage Tubes, without Recycling, Applying Average Liquid Outputs 719

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 21—202, România

СОДЕРЖАНИЕ

М. НУЦИУ, К. ИДИЦОЮ, Е. ДЕНЕШ

Синтез новых эфир-сложных эфиров глицерина 653

М. ПОРАЙКУ, Е. МЕРКА, П. ТРИБУНЕСКУ

Определение констант образования молекулярных комплексов гидрохинона с мочевиной и диэтиленгликолем 658

С. АЙСЛЕР, Ф. ПЕТЕР, К. ЧУНДЕРЛИК, Г. ПОП, Г. МУСКА

Получение винной кислоты из малеиновой кислоты и пероксида водорода на вольфрамовых катализаторах 660

А. МЭГЯ, Ф. ЗЭЛАРУ, И. ПЕЛЯНУ, Д. ВЭКЭРЕСКУ

Изучение органической материи, вкрапленной в осадочные породы. I. Выделение керогена 664

М. ШТЭФЭНЕСКУ, В. САСКА, Г. САВИЙ

Термогравиметрическое определение кинетических параметров реакции восстановления оксида меди водородом 670

С. ПЕТРЕСКУ, К. КАЛИСТРУ

Исследование процесса растворения хлорида калия в растворе сульфата аммония. I. Исследование равновесия 677

О. ФЛОАРЯ, М. МИХАЙ

Оптимизация фильтрования. III. Определение оптимальных значений разницы давлений и объёма фильтрата 682

Г. МИХЭИЛЭ, А. ПОПА, М. КРУЧАНУ, Е. ПОПОВИЧ, К. ЧУГУРЯНУ

Равновесие жидкость-пар в бинарных системах с хлорированными производными ацетилена 687

В. ПЛАТОН

Экономические аспекты мероприятий по модернизации энергоемких установок 691

Х. М. МОЦИТ, И. НИСТОР

Распространение использования ротаметров с применением кривых конверсии. Автоматический расчет и вычерчивание масштабов расхода 698

К. МЭРУЦОЮ, Д. ГЕБАН, М. КОНДОР, Л. ГЕБАН

Разделение и идентификация смеси аминокислот, используемых в медицинской практике, при помощи тонкослойной хроматографии 706

С. НИЦЭ, А. ВОЙКУЛЕСКУ, А. КИРИЦЭ

Определение алантоина в фармацевтических продуктах 708

С. ЧОЛАК, Э. ВАСИЛЕСКУ, Г. МОРКАН

Влияние алюминия на коррозию сплавов Ti — Mo в средах восстанавливающих кислот 712

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Л. ВЛЭДЕСКУ, Г. СПИРИДОН

Спектрометрическое определение хлоратных ионов при помощи хромотропной кислоты 718

И. ВОДНАР, И. Д. ВОДНАР

Гидродинамические и математические характеристики аппаратов с трубами для пленкообразования-барботирования, без рециркуляции, при применении средних расходов жидкости 719

Желающие вступить в переписку авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 21—202, România

recenzii

I. GHIZDAVU şi I. OPREAN: **Feromonii în combaterea insectelor dăunătoare.** Ştiinţa pentru toţi. Ed. Ceres 1987, 140 pag.

Feromonii, insecticide de combatere a dăunătorilor din generaţia a treia, pot fi definiţi ca substanţe care transportă (sau transmit) mesajele la nivel interspecific.

Faţă de metodele convenţionale de distrugere a insectelor cu insecticide cu efecte toxice pentru om, animale cu sînge cald şi insecte folositoare, ca, de exemplu, albinele şi prădătorii naturali, feromonii, substanţe naturale biosintetizate de insecte, foarte selective şi acţionînd în cantităţi infime, netoxice pentru organismele enumerate, prezintă avantaje economice şi din punct de vedere ecologic. Ţara noastră, prin cercetările de sinteză ale feromonilor începute în anul 1973 la Institutul de Chimie din Cluj-Napoca, se situează printre primele ţări din lume care a omologat şi realizat 23 feromoni competitivi cu cele mai bune produse similare pe plan mondial.

Lucrarea este structurată în şase capitole precedate de o parte introductivă.

Primul capitol, de generalităţi, se ocupă de rolul feromonilor în viaţa insectelor. Se dau noţiuni de bază legate de feromoni ca mesageri chimici interspecifici alomoni (heterotelergoni) şi feromoni ca mesageri chimici interspecifici alomoni (heterotelergoni) şi feromoni (homotelergoni), clasificarea şi rolul acestora în viaţa insectelor.

Cel de-al doilea capitol este consacrat chimiei feromonilor: se menţionează succint principalele etape legate de izolarea feromonilor din insecte şi determinarea structurii chimice a acestora. De asemenea, se prezintă unele consideraţii în legătură cu sinteza feromonîlor şi o listă cu speciile de insecte ai căror feromoni sînt cunoscuţi.

În capitolul al treilea se dau date în legătură cu realizarea comunicării feromonale şi caracteristicile ei. Sînt discutate aspectele legate de producerea şi emisia, propagarea în mediul ambiant, recepţia şi percepţia feromonilor, factorii care determniă sau influenţează comunicarea feromonilor, caracteristicile comunicării feromonale şi baza utilizării feromonilor în acţiunile de combatere ale insectelor.

Metodele utilizate pentru captarea insectelor cu ajutorul feromonilor formează subiectul celui de al patrulea capitol. Sînt descrise materialele utilizate pentru captarea insectelor ca momeli feromonale, capcanele şi aplicaţiile captării insectelor ca depistarea unor infestări, acţiunile de prognoză – avertizare, acţiunile de combatere directă prin captare în masă şi acţiunile de combatere indirectă.

În cel de-al cincilea capitol se descriu acţiunile de perturbare a transmisiei feromonale normale. În acest sens autorii prezintă materialele şi tehnicile de dezorientare cu substanţe disruptante cît şi modalităţile de apreciere a eficacităţii tratamentelor prin dezorientare.

Ultimul capitol, al şaselea, se ocupă de programele de utilizare a feromonilor în prognoză-avertizare şi combaterea directă a insectelor dăunătoare, stocarea momelilor, capcanelor şi evaporatoarelor de feromoni, manipularea capcanelor şi momelilor, întreţinerea capcanelor în stare de captură maximă, cît şi despre programele în sectorul pomicol, viticol, în cultura mare şi legumicultură, forestier şi sectorul produselor depozitate. Lucrarea se adresează specialiştilor care lucrează în domeniul cercetării şi sintezei pesticidelor, cît şi specialiştilor din agricultură care aplică feromonii pentru combaterea insectelor dăunătoare.

C. A. COCIAŞU

V. I. MINKIN, L.-P. OLEKHNOVICH şi YU. A. ZHDANOV, „Molecular Design of Tautomeric Compounds", **Designul molecular al compuşilor tautomeri,** Ed. D. Reidel, Dordrecht, Olanda, 1988, 280 p.

Prima ediţie a acestei cărţi, avînd titlul „Design-ul molecular al sistemelor tautomere", a apărut în anul 1977 în editura Universităţii din Rostov, U.R.S.S. Apoi, după un număr de ani, autorii au acumulat un bogat material atît experimental, cît şi teoretic, privind sinteza şi dinamica unor noi sisteme tautomere, încît a apărut necesitatea de a revizui şi extinde prima versiune a lucrării. Prezenta ediţie conţine multe date noi ale autorilor referitoare la sistemele tautomere, precum şi trimiteri la literatura de specialitate consultată de autori pînă la mijlocul anului 1986. Reacţiile tautomere, care sînt reacţii rapide şi reversibile de rearanjare, însoţite de migrarea grupelor cu carbon centrat, erau practic necunoscute pînă în deceniul al 7-lea al acestui secol. Multă vreme s-a considerat că reacţii tautomere erau acele reacţii care presupuneau numai transformări prototrope. Descoperirea rearanjărilor metalotrope reversibile a arătat că domeniul tautomerismului migrator este substanţial mai larg. Analiza cerinţelor sterice asupra structurii stării de tranziţie a unui centru reactiv şi o examinare a posibilităţilor stereodinamice au dat naştere unei proiectări moleculare cu scop precis a compuşilor capabili să migreze intramolecular, rapid şi reversibil, denumită de autori design molecular. Au fost preparaţi compuşi tautomeri noi, în care migranţi organici grei, cum ar fi: acil, aril, sulfinil, fosforil, arsinil şi alte grupuri migrează în molecule la o frecvenţă de $10^6 - 10^9\ s^{-1}$, la temperatura ambiantă, adică la viteze comparabile cu migraţiunile protonice.

O atenţie deosebită se dă proiectării moleculare a sistemelor tautomere carbonotrope şi altor sisteme elementotrope, bazate pe mecanismul substituţiei nucleofile asociative.

Materialul acumulat referitor la tautomerism este conceput în şase capitole. Primul capitol discută problema tautomerismului în general, tratîndu-l ca izomerism dinamic, prezentînd legătura dintre structura moleculară şi izomerism, metode de investigare a sistemelor tautomere, tautomerismul şi mecanismul reacţiilor organice, clasificarea reacţiilor tautomere (prototrope, metalotrope, aninotrope).

Capitolul al doilea, denumit „Carbonotropie" se ocupă în primul paragraf de principiile generale ale carbonotropiei şi de alegerea unui migrant. Apoi, în paragrafele următoare prezintă probleme ale rearanjărilor tautomere ale grupelor aril, tautomerism acilotrop, tautomerism carbonotrop în ioni, radicali şi ciclopoliene. În continuare, capitolul al treilea, denumit „Principii generale ale design-ului sistemelor tautomere" se ocupă de prezicerea cuanto-mecanică a sistemelor tautomere, incluzînd în primul rînd evaluarea teoretică a energiilor libere ale echilibrelor tautomere, calculul teoretic al energiilor de activare a reacţiilor tautomere, aproximarea stereochimică a proiectării compuşilor tautomeri. De mecanismul substituţiei nucleofile la principalele grupe de elemente şi de proiectarea sistemelor tautomere interne autorii se ocupă în capitolul al patrulea. În capitolul al cincilea sînt discutate sistemele tautomere diotrope şi politrope. Ultimul capitol tratează problema mecanismului disociativ şi fotochimic al tautomerismului intramolecular.

Fiecare capitol cuprinde un bogat material ilustrativ, tabele, scheme de reacţii, spectre ale sistemelor studiate, precum şi literatura de specialitate la zi.

Cartea a apărut în colecţia denumită „Să înţelegem reactivitatea chimică" şi bogatul material referitor ca compuşii tautomeri o situează printre lucrările importante de cercetare fundamentală în chimie.

MARGARETA CRAIU

MARIA NUȚIU
CORNELIA IDIȚOIU
ELISABETA DENEȘ

Sinteze de noi eter-esteri ai glicerinei

C.Z.: 547.426.2

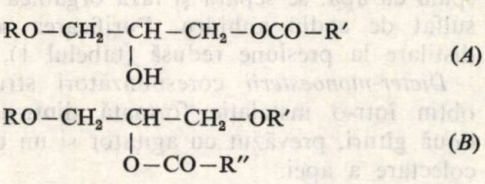
Lucrarea cuprinde date privind sinteze și caracterizarea unor noi eter-esteri ai glicerinei obținuți din butilglicidileter. Structurile compușilor prezentați sînt: $RO-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-CO-R'$ *(A);* $RO-CH_2-CH(OCOR'')-CH_2-OR'$ *(B) și* $RO-CH_2-CH(OCOR')-CH_2-OCOR''$ *(C), în care* $R = n\text{-}C_4H_9$, *iar R' și R'' sînt: H,* CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_7H_{15}, C_8H_{17} *sau* C_6H_5. *Diesterii cu structura (C) prezintă o compatibilitate destul de bună cu policlorura de vinil, comportîndu-se ca plastifianți primari. Caracteristicile fizice îi recomandă și ca potențiali lubrifianți sintetici.*

The paper comprises data and characteristics concerning new ether-esters of the glycerine obtained from butylglycidylether. The structures of the presented compounds are: $RO-CH_2-CH(OH)-CH_2-OCOR'$ *(A);* $RO-CH_2-CH(OCOR'')-CH_2-OR'$ *(B) and* $RO-CH_2-CH(OCOR')-CH_2-OCOR''$ *(C), where* $R = n\text{-}C_4H_9$, *and R' and R'' are: H,* CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_7H_{15}, C_8H_{17} *or* C_6H_5. *The diesters of (C) structure have a relatively good compatibility with the polyvinylchloride, behaving as primary plasticizers. The physical characteristics show that they migth be used as synthetic lubricants.*

Работа содержит данные по получению и характеристики ряда новых эфир-сложных эфиров глицерина, полученных из бутилглицидилового эфира. Упомянутые продукты имеют следующие структуры: $RO-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-COR'$ *(A);* $RO-CH_2-CH(OCOR'')-CH_2-OR'$ *(B) и* $RO-CH_2-CH(OCOR')-CH_2-OCOR''$ *(C), в которых* $R=H\text{-}C_4H_9$, *а R' и R'' представляют: H,* CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_5, C_7H_{15}, C_8H_{17} *или* C_6H_5. *Ди-сложные эфиры структуры (C) довольно хорошо совместимы с поливинилхлоридом и ведут себя как первичные мягчители. Физические характеристики позволяют их рекомендовать и в качестве потенциальных синтетических смазывающих веществ.*

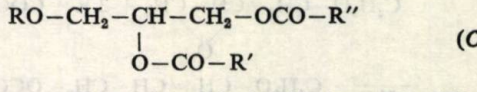
Transformarea epiclorhidrinei în glicidileteri, urmată de reacția acestora cu acizi carboxilici s-a dovedit a fi o cale avantajoasă de obținere a eter-esterilor glicerinei. Ca și trieterii glicerinei, eter-esterii pot fi utilizați în domeniile lubrifianților sintetici, adezivilor și plastifianților [1, 2], la obținerea unor produse farmaceutice și cosmetice [3], precum și în alte scopuri.

Continuînd cercetările anterioare [4], în această lucrare se prezintă rezultatele obținute la sinteza și caracterizarea unor eter-esteri ai glicerinei corespunzători structurilor:



$$RO-CH_2-CH(OH)-CH_2-OCO-R' \quad (A)$$

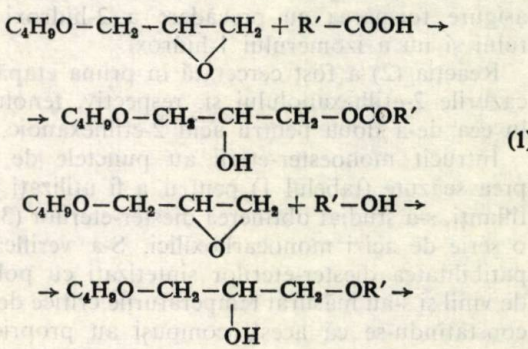
$$RO-CH_2-CH(O-CO-R'')-CH_2-OR' \quad (B)$$



$$RO-CH_2-CH(O-CO-R')-CH_2-OCO-R'' \quad (C)$$

în care $R = n-C_4H_9$, iar R' și R'' sînt: H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_7H_{15}, C_8H_{17} sau C_6H_5.

Punctul de plecare în aceste sinteze îl constituie butilglicidileterul sintetizat în condițiile descrise [5, 6], iar reacțiile care au loc sînt:



$$C_4H_9O-CH_2-CH(O)CH_2 + R'-COOH \rightarrow C_4H_9O-CH_2-CH(OH)-CH_2-OCOR' \quad (1)$$

$$C_4H_9O-CH_2-CH(O)CH_2 + R'-OH \rightarrow C_4H_9O-CH_2-CH(OH)-CH_2-OR'$$

Dr. chim. MARIA NUȚIU, dr. ing. CORNELIA IDIȚOIU și ing. ELISABETA DENEȘ, Institutul Politehnic — Timișoara, Facultatea de Tehnologie Chimică.

Tabelul 1

NOI ETER-ESTERI AI GLICERINEI

Nr.	Compusul	*p.f.*, °C	n_D^{20}	Randament, %
(I)	n-$C_4H_9O-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-CO-CH_3$	140 (18 mm Hg)	1,4339	65
(II)	n-$C_4H_9O-CH_2-CH(O-CO-CH(CH_2-CH_3)-(CH_2)_3-CH_3)-CH_2-O-C_6H_5$	62–64 (20 mm Hg)	1,5027	75
(III)	n-$C_4H_9O-CH_2-CH(O-CH_2-CH(CH_2-CH_3)-(CH_2)_3-CH_3)-CH_2-O-CO-CH(CH_2-CH_3)-(CH_2)_3-CH_3$	98–100 (30 mm Hg)	1,4500	68
(IV)	n-$C_4H_9O-CH_2-CH(O-CO-CH_3)-CH_2-O-CO-CH_3$	143 (15 mm Hg)	1,4320	73
(V)	n-$C_4H_9O-CH_2-CH(O-CO-CH_2-CH_3)-CH_2-O-CO-CH_2-CH_3$	162 (20 mm Hg)	1,4322	71
(VI)	n-$C_4H_9O-CH_2-CH(O-CO-(CH_2)_2-CH_3)-CH_2-O-CO-(CH_2)_2-CH_3$	170 (20 mm Hg)	1,4352	71
(VII)	n-$C_4H_9O-CH_2-CH(O-CO-CH(CH_3)_2)-CH_2-O-CO-CH(CH_3)_2$	160 (12 mm Hg)	1,4330	70
(VIII)	n-$C_4H_9O-CH_2-CH(O-CO-(CH_2)_3-CH_3)-CH_2-O-CO-(CH_2)_3-CH_3$	178–180 (15 mm Hg)	1,4378	64

$$\xrightarrow{+\ R''-COOH} C_4H_9O-CH_2-CH(O-CO-R'')-CH_2-OR' \qquad (2)$$

$$C_4H_9O-CH_2-CH(\diagdown O \diagup)-CH_2 + 2\ R'-COOH \rightarrow$$

$$\xrightarrow[-H_2O]{} C_4H_9O-CH_2-CH(O-COR')-CH_2-OCOR' \qquad (3)$$

Reacția (1) a fost realizată în cazul acidului acetic, urmărindu-se stabilirea unor parametri optimi — raport molar, temperatură, timp de reacție — care să asigure formarea cu precădere a 2-hidroxi derivatului și nu a izomerului 1-hidroxi.

Reacția (2) a fost cercetată în prima etapă pentru cazurile 2-etilhexanolului și, respectiv, fenolului, iar în cea de-a doua pentru acid 2-etilhexanoic.

Întrucît monoester-eterii au punctele de fierbere prea scăzute (tabelul 1) pentru a fi utilizați ca plastifianți, s-a studiat obținerea diester-eterilor (3) pentru o serie de acizi monocarboxilici. S-a verificat compatibilitatea diester-eterilor sintetizați cu policlorura de vinil și s-au măsurat temperaturile critice de solvire, constatîndu-se că acești compuși au proprietăți de plastifianți comparabile cu ale dioctilftalatului. Proprietățile lor fizico-chimice sugerează și posibilitatea de a fi utilizați ca lubriflanți sintetici.

Partea experimentală

Acetatul de 3-butoxi-2-hidroxipropil. Într-un balon cu trei gîturi, prevăzut cu refrigerent de reflux, termometru și pîlnie de picurare, se introduce acidul acetic și se duce la fierbere. Se picură apoi o cantitate echimoleculară de butilglicidileter, astfel încît amestecul de reacție să se mențină la fierbere. În final, temperatura ajunge la 140°C, și amestecul se menține la această temperatură timp de 6 ore, după care se răcește, se spală cu apă, se separă și faza organică se usucă pe sulfat de sodiu anhidru. Purificarea se face prin distilare la presiune redusă (tabelul 1).

Dieter-monoesterii corespunzători structurii *B* se obțin într-o instalație formată dintr-un balon cu două gîturi, prevăzut cu agitator și un dispozitiv de colectare a apei.

Se amestecă 1,3-dieterul corespunzător (sintetizat în prealabil din butilglicidileter [4]) cu un acid monocarboxilic în raport molar 1:1,3 și cu o cantitate cata-

litică de H_2SO_4 conc. Peste acest amestec se adaugă toluen, într-un volum dublu față de cel al amestecului de reacție. Se încălzește la reflux, cu agitare, pînă la îndepărtarea totală a apei (circa 4 h), după care conținutul balonului se răcește, se spală cu apă, se separă faza organică și se usucă pe Na_2SO_4 anhidru. Din soluția produsului de reacție se îndepărtează toluenul prin distilare la presiune normală, apoi se purifică esterul prin distilare la presiune redusă (tabelul 1).

Monoeter-diesterii corespunzători structurii *C* se prepară utilizînd o instalație compusă dintr-un balon cu trei gîturi, prevăzut cu agitator, pîlnie de picurare și dispozitiv de colectare a apei. Se introduc în balon acidul carboxilic, un volum dublu de toluen și o cantitate catalitică de H_2SO_4 conc. Se aduce amestecul la fierbere și, sub agitare, în decurs de o oră, se picură butilglicidileterul luat în raport de 1 mol la 4 moli acid carboxilic. Se continuă încălzirea și agitarea pînă la îndepărtarea totală a apei de reacție (circa 5 h). Amestecul de reacție se prelucrează în modul descris pentru monoesterdieteri.

Spectrele în IR ale produșilor au fost înregistrate cu un aparat Specord IR-75, în film, iar spectrele ^1H-RMN cu un aspectometru Tesla de 80 MHz, folosind ca standard intern TMS.

Pentru diesteri, s-a verificat capacitatea de plastifiere prin determinarea temperaturilor critice de solvire, folosind PVC în emulsie. Compatibilitatea polimerului cu acești esteri a fost studiată cu un plastograf Brabender PL 3S.

Rezultate și discuții

În tabelul 1 sînt prezentate substanțele obținute și randamentele sintezelor. Conform așteptărilor, acetatul de 3-butoxi-2-hidroxipropil, care conține o grupă alcoolică secundară liberă, are punctul de fierbere mai ridicat decît dieter-monoesterii (compușii (I), (II) și (III) în tabelul 1).

În cazul diesterilor, se constată, de asemenea, regularitatea așteptată pentru o serie omoloagă (de la diacetat la divalerat, compușii (IV), (V), (VI), (VIII) din tabelul 1) ca și scăderea punctului de fierbere al di-*i*-butiratului față de di-*n*-butirat, compușii (VI) și (VII).

Structurile acestor combinații au fost determinate prin spectroscopie în IR și ^1H-RMN. Principalele benzi de absorbție în IR sînt prezentate în tabelul 2.

Pentru compusul (I), singurul care conține o grupare OH, se înregistrează în IR banda caracteristică ν_{OH} la 3 550 cm^{-1}. La compusul (II), gruparea eterică alifatic-aromatică este confirmată de benzile de la 1 250 și 1 050 cm^{-1}. Radicalul fenil din acest dieter prezintă benzile caracteristice ν_{CH} la 3 100 cm^{-1} și $\nu_{schelet}$ la 1 570 cm^{-1}. La toți compușii se înregistrează benzile caracteristice grupărilor CH_3, CH_2 și CH, grupări care sînt prezente și în butilglicidileterul de la care s-a plecat.

Deplasările chimice și multiplicitatea semnalelor RMN, redate în tabelul 3 pentru fiecare compus (în scara δ, p.p.m.), confirmă structurile și identitatea esterilor sintetizați.

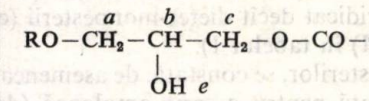
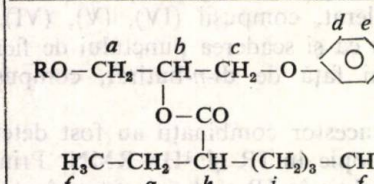
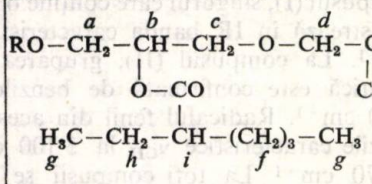
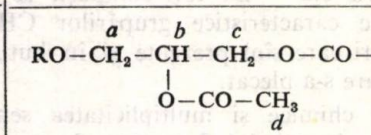
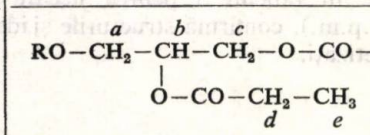
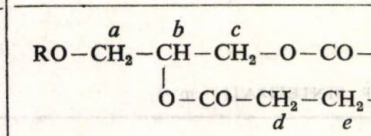
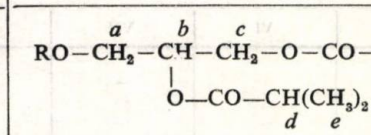
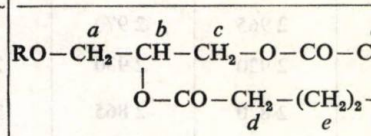
Tabelul 2

PRINCIPALELE BENZI DE ABSORBȚIE ÎN IR ALE COMPUȘILOR SINTETIZAȚI (cm^{-1})

Atribuire	Compusul							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
ν_{OH}	3 550	—	—	—	—	—	—	—
$\nu_{CH\ ar}$	—	3 100	—	—	—	—	—	
$\nu^{as}_{CH_3}$	2 960	2 960	2 960	2 965	2 960	2 965	2 970	2 950
ν_{CH_2}	2 925	2 930	2 930	2 930	2 930	2 920	2 930	2 920
$\nu^{s}_{CH_3}$	2 870	2 850	2 850	2 850	2 860	2 870	2 865	2 850
$\nu_{C=O}$	1 740	1 740	1 740	1 740	1 735	1 730	1 740	1 735
$\nu_{schelet\ ar}$	—	1 570	—	—	—	—	—	—
δ_{CH}	1 460	1 460	1 460	1 460	1 460	1 465	1 470	1 460
δ_{C-O}	1 420	1 430	1 430	1 420	1 420	1 410	1 390	1 390
δ_{CH_3}	1 380	1 380	1 370	1 380	1 360	1 380	1 350	1 330
$\delta_{CH\ ar}$	—	1 270	—	—	—	—	—	—
ν_{C-CO}	1 240	1 230	1 230	1 250	1 260	1 230	1 250	1 240
δ_{CO}	1 130	1 120	1 120	1 130	1 110	1 140	1 150	1 150
ν_{C-O-C}	1 110	1 100	1 090	1 100	1 090	1 100	1 110	1 110
$\nu_{C-O-C\ ar}$	—	1 050	—	—	—	—	—	
ν^{s}_{C-O}	950	940	950	950	950	950	950	950

Tabelul 3

DEPLASĂRI CHIMICE ÎN SPECTRE ^{1}H-RMN (δ, p.p.m.)

Compus	Structura compușilor	Deplasări chimice și multiplicitatea semnalelor*								
		a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*	*g*	*h*	*i*
(I)		3,68*d*	4,13*m*	3,81*d*	2,11*s*	3,52*d*	—	—	—	—
(II)		2,80*d*	4,25*m*	3,80*d*	7,08*d*	6,25*d*	0,95*t*	1,56*m*	4,25*m*	1,56*m*
(III)		2,8,0*d*	4,25*m*	3,80*d*	2,80*d*	4,25*m*	1,56*m*	0,95*t*	1,56*m*	—
(IV)		3,53*t*	4,32*m*	4,18*d*	2,10*s*	—	—	—	—	—
(V)		2,37*t*	4,30*m*	4,15*d*	3,48*m*	1,14*t*	—	—	—	—
(VI)		2,22*d*	4,34*m*	4,20*d*	3,53*t*	1,53*m*	0,97*t*	—	—	—
(VII)		2,68*d*	4,32*m*	4,18*d*	3,53*m*	1,20*d*	—	—	—	—
(VIII)		2,33*t*	4,29*m*	4,17*d*	3,50*t*	1,59*m*	0,95*t*	—	—	—

* *d* = dublet, *t* = triplet, *m* = multiplet

Deoarece radicalul *n*-butil este prezent în toți compușii, deplasările chimice caracteristice protonilor săi nu sînt trecute în tabel. Acestea au valorile (δ, p.p.m.): 0,94—0,97 pentru CH_3 (triplet), 1,49—1,56 pentru CH_2—CH_2—(multiplet) și 2,22—3,53 pentru —CH_2—O (triplet) (3,5 la I—IV; 2,2 la V și VI; 2,49 la VII și 2,33 la VIII).

În tabelul 4 se prezintă rezultatele obținute la studiul proprietăților plastifiante ale diesterilor (IV) — (VIII), comparativ cu ale plastifiantului primar dioctilftalat (DOF). După cum se observă, compatibilitățile diesterilor sînt mai scăzute decît cea a DOF dar, totuși comparabile cu a acestuia. Valorile temperaturilor critice de solvire (TCS) se încadrează în limitele admise pentru plastifianți primari.

Tabelul 4

PROPRIETĂȚI COMPARATIVE DE PLASTIFIERE A PVC

Nr.	Plastifiantul	Cuplul maxim (unit. plasto-metrice)	Timp gelifiere, s	TCS, °C
0	Dioctilftalat	620	45	84
IV	Diacetat	500	45	137
V	Dipropionat	500	60	144
VI	Dibutirat	470	60	117
VII	Diizobutirat	460	30	114
VIII	Divalerianat	440	60	126

Concluzii

Compușii noi sintetizați prin reacțiile butilglicidileterului cu acizi carboxilici au structuri și proprietăți care îi recomandă ca potențiali componenți ai uleiurilor lubrifiante sintetice sau ca plastiflanți pentru polimeri. În special, diesterii cu structura *C* au volatilități foarte scăzute și stabilități termice ridicate. Procedeele elaborate pentru sinteza mono- și diesterilor 1-butoxi-2,3-dihidroxipropanului sînt avantajoase atît sub aspectul tehnicii de lucru, cît și al randamentelor.

Bibliografie

1. BELOV, P. S. ERNOLOV, F. N., KULAGIN, V. V., și TSVETKOV, O. N. Tovarnye-Zmoki, **2**, 1980, p. 122.
2. RANNEY, N. W., „Sinthetyc Lubricantes", Nayes Data Corporation, New Jersey, 1972 p. 15.
3. VANDERBERGH, G. și SEBAG, H., Brevet R.F.G. 2535778, 1976; C.A., **84**, 1977, p. 164192 z.
4. NUȚIU, M., IDIȚOIU, C. și DENEȘ E., Rev. Chim., (București), **38**, nr. 8, 1987, p. 670.
5. WILKER, G. B. și STECK, A. B., Brevet S.U.A. 2743289, 1971.
6. ULBRICH, V., MAKES, J. și JURECEK, M., Coll.Czech. Chem. Comm., **29**, 1964, p. 1 466.

Intrat în redacție: 23.IV.1987

recenzii

K. RAUSCHER, J. VOIGT, I. WILKE, K.-T. WILKE și R. FRIEBE: „Chemische Tabellen und Rechentafeln für die analytische Praxis". **Tabele chimice și tabele de calcul pentru practica analitică.** VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1986, 320 pag.

Manualul recenzat reprezintă a 8-a ediție revizuită, a lucrării apărute pentru prima dată în anul 1961. Autorii au căutat să actualizeze materialul adaptîndu-l la stadiul actual al cunoștințelor și tehnicii prin introducerea unor date noi și renunțarea la alte date, ce au devenit mai puțin necesare. Astfel, de exemplu, s-au elaborat tabele noi cu datele necesare aplicării metodelor analitice instrumentale; pe de altă parte, s-a renunțat la tabelele cu logaritmi, avînd în vedere răspîndirea calculatoarelor electronice. Valorile indicate în manual se bazează pe masele atomice relative recomandate de IUPAC în perioada 1979—1981. Valorile indicate, unitățile de măsură și simbolurile folosite corespund recomandărilor IUPAC și Sistemului internațional de unități SI.

În forma actuală, prelucrată, manualul cuprinde 28 de capitole. Capitolul 1, „Mărimi și unități", conține descrierea Sistemului internațional de măsuri, modul de convertire a diferitelor unități, exprimarea concentrațiilor și principalele constante universale. Capitolul al 2-lea cuprinde denumirile, masele atomice relative și principalele proprietăți ale elementelor chimice, iar capitolul al 3-lea, descrierea sistemului periodic al elementelor, inclusiv configurațiile electronice ale acestora. Capitolul al 4-lea, denumit „Nomenclatura combinațiilor chimice", se referă la combinațiile anorganice, elemente, ioni, acizi, săruri etc. și la cele organice, inclusiv grupările funcționale caracteristice ale principalelor clase de substanțe și unele sisteme ciclice. Capitolul al 5-lea se referă la masele moleculare relative M_r ale atomilor, moleculelor, echivalenților, ale grupărilor uzuale de atomi și ale unor combinații chimice ca și la logaritmii acestora, iar capitolul al 6-lea conține factori pentru recalcularea combinațiilor chimice, în sensul exprimării conținutului în elementul principal sub formă de diferite grupări sau combinații.

În captolul al 7-lea sînt grupate valorile echivalenților pentru principalele tipuri de analiză volumetrică, iar capitolul al 8-lea cuprinde date despre diferite tipuri de indicatori. Analiza de gaze constituie subiectul capitolului al 9-lea, care conține un tabel detaliat cu factori de recalculare a volumelor de gaze în stare normală. Capitolele 10—12 conțin informații privind echivalenții electro-chimici, echilibrele de electroliți și, respectiv, potențialele de electrod. În capitolul al 13-lea sînt grupate tabele cu densități de gaze și lichide. Urmează reguli de diluare a acizilor și bazelor (capitolul al 14-lea). În capitolul următor, se dau date privind măsurarea temperaturii, corecția pentru termometre cu mercur, se caracterizează agenții de răcire și de încălzire, sînt tabelate constantele crioscopice și ebulioscopice, folosite la determinarea maselor moleculare și se prezintă o nomogramă pentru estimarea temperaturilor de fierbere în vid la diferite presiuni. Agenții de uscare sînt caracterizați în capitolul al 16-lea. În capitolul al 17-lea se descrie calibrarea și verificarea vaselor de măsură, din sticlă. Următorul capitol este consacrat substanțe or organice uzuale. În capitolul al 19-lea se caracterizează materialele filtrante obișnuite, iar în capitolul al 20-lea — rășinile schimbătoare de ioni și sitele moleculare.

Următoarele capitole sînt consacrate metodelor analitice instrumentale moderne, și anume, cromatografiei în fază gazoasă, spectrometriei de absorbție atomică, spectroscopiei cu raze X, spectrometriei de masă, spectroscopiei în IR și de RMN. În capitolul al 27-lea se exemplifică metode tip de calcul utilizate frecvent în chimia analitică, inclusiv calculul erorilor, elemente de statistică, reguli de exprimare a rezultatelor analitice. Ultimul capitol cuprinde unele reguli și tabele matematice folosite ca mijloace ajutătoare în chimia analitică.

Manualul se încheie cu o bibliografie și index de subiecte. Lucrarea recenzată este utilă în orice laborator sau colectiv de analize chimice — în industrie, cercetare sau învățămînt. Materialul fiind preponderent numeric, manualul poate fi utilizat ca atare și fără cunoașterea limbii germane.

TAMARA AMBRUȘ

MARIA PORAICU
ECATERINA MERCA
PETRU TRIBUNESCU

Determinarea constantelor de formare a complecşilor moleculari ai hidrochinonei cu uree şi dietilenglicol

C.Z.: 54—386:547.565.2:547.495.2

Se prezintă rezultatele studiilor referitoare la determinarea constantelor de formare a complecşilor moleculari dintre hidrochinonă şi uree, respectiv, hidrochinonă şi dietilenglicol prin metoda extracţiei cu alcool n-heptilic şi acetat de butil. S-au determinat valorile parametrilor termodinamici ΔH^0, ΔS^0 şi ΔG^0 în absenţa şi în prezenţa dietilenglicolului ca substanţă hidrotropă.

The paper discusses the results of the studies aimed at the determination of the manufacturing constants of the molecular complexes made of hydroquinone and urea and of hydroquinone and diethyleneglycol, respectively, by extraction with n-heptyl alcohol and butyl acetate. The values of the thermodynamic parameters ΔH^0, ΔS^0 and ΔG^0 have been determined in the absence and in the presence of diethyleneglycol as a hydrotropic substance.

В работе представлены результаты исследований по определению констант образования молекулярных комплексов гидрохинона и мочевины, а также гидрохинона и диэтиленгликоля с использованием метода экстракции н-гентиловым спиртом и бутилацетатом. Были определены значения термодинамических параметров ΔH^0, ΔS^0 и ΔG^0 в отсутствии и в присутствии диэтиленгликоля, как гидротропного вещества.

Echilibrul de repartiţie a unei substanţe între doi solvenţi nemiscibili este influenţat de prezenţa altor specii moleculare sau ionice solubile în una din faze. Rezultatele studiilor referitoare la efectul electroliţilor asupra extracţiei hidrochinonei cu solvenţi organici din soluţii apoase s-au prezentat în lucrări anterioare [1, 2].

Prezenţa unor substanţe organice cu solubilitate mare în faza apoasă determină creşterea solubilităţii substanţei de extras, ceea ce implică scăderea constantei de repartiţie. Această comportare se poate explica prin formarea complecşilor moleculari uşor solubili în apă şi practic insolubili în agentul de extracţie [3].

La baza studiilor autorilor referitoare la formarea complecşilor moleculari ai hidrochinonei cu uree şi dietilenglicol stau datele lui Korenman referitoare la astfel de echilibre în cazul extracţiei fenolului [4]. Substanţele hidrotrope ureea şi dietilenglicolul formînd complecşi moleculari cu fenolul, este de aşteptat să se comporte similar şi în prezenţa hidrochinonei.

Formarea complexului molecular dintre hidrochinonă H şi uree U în soluţie apoasă se poate reda prin reacţia de echilibru:

$$H + n\ U \rightleftharpoons H\ U_n \qquad (1)$$

avînd constanta de formare:

$$K_c = \frac{[H\ U_n]}{[H][U]^n} \qquad (2)$$

Conf. dr. ing. MARIA PORAICU, ing. ECATERINA MERCA şi ing. PETRU TRIBUNESCU, Institutul Politehnic — Timişoara, Facultatea de Tehnologie Chimică.

Concentraţia la echilibru a ureei din ecuaţia (2) se consideră identică cu concentraţia iniţială în condiţiile în care concentraţia iniţială a hidrochinonei este mult mai mică decît a ureei. Presupunînd că din soluţia apoasă se extrage numai hidrochinona în forma moleculară şi că în faza apoasă, la echilibru, există hidrochinona şi complexul molecular $H\ U_n$, constanta de repartiţie se exprimă prin relaţia:

$$K = \frac{C_o}{C_a} = \frac{[H]_o}{[H]_a + [H\ U_n]_a} \qquad (3)$$

Combinarea relaţiilor (2) şi (3) duce la:

$$K = \frac{K_o}{1 + K_c[U]_a^n} \qquad (4)$$

K_0 reprezintă constanta de repartiţie a hidrochinonei, în absenţa ureei, adică:

$$K_o = \frac{[H]_o}{[H]_a} \qquad (5)$$

Regruparea termenilor ecuaţiei (4) permite calcularea valorii lui n şi a constantei de formare a complexului molecular, K_c:

$$\frac{K_o}{K} - 1 = K_c[U]_a^n \qquad (6)$$

care prin logaritmare devine:

$$\ln\left(\frac{K_o}{K} - 1\right) = \ln K_c + n \ln [U]_a$$

Panta dreptei $\ln (K_o/K - 1) = f \ln [U]_a$ este egală cu n iar ordonata la origine $\ln K_c$.

Tabelul 1

VALORILE CONSTANTELOR DE REPARTIȚIE A HIDROCHINONEI LA EXTRACȚIA CU *n*-HEPTANOL

Substanță organică	Concentrație, mol/l	k	K_0	n	K_c
Uree	0,5	3,90±0,1	4,20±0,1	1,02	0,12
	1	3,90±0,1			
	2	3,30±0,2			
	3	3,00±0,1			
	4	2,90±0,1			
Dietilenglicool DEG	0,5	3,20±0,2	4,20±0,1	0,96	0,59
	1	2,40±0,1			
	2	2,10±0,2			
	3	1,70±0,2			
	4	1,20±0,2			

Tabelul 2

VALORILE CONSTANTELOR DE REPARTIȚIE A HIDROCHINONEI LA EXTRACȚIA CU ACETAT DE BUTIL

Substanță organică	Concentrație, mol/l	K	K_0	n	K_c
Uree	0,5	3,80±0,1	4,00±0,1	1,20	0,14
	1	3,40±0,1			
	2	3,20±0,2			
	3	2,70±0,2			
	4	2,40±0,1			
Dietilenglicool	0,5	2,90±0,1	4,00±0,1	1,00	0,84
	1	2,10±0,2			
	2	1,60±0,1			
	3	1,20±0,1			
	4	0,80±0,1			

Tabelul 3

VALORILE K_0, K și K_c la cele trei temperaturi (dietilenglicool 1mol/l)

Temperatură, °C	20	30	40
K_0	4,0±0,1	3,5±0,2	3,1±0,2
K	2,1±0,1	1,9±0,1	1,6±0,1
K_c	0,8±0,2	0,7±0,1	0,9±0,1

Tabelul 4

VALORILE PARAMETRILOR ΔG^0, ΔH^0, ΔS^0 LA EXTRACȚIA HIDROCHINONEI CU ACETAT DE BUTIL

Concentrație DEG, mol/l	T, K	ΔH^0, J/mol	ΔS^0, J/mol K	ΔG^0_T, J/mol
0	293	—10 960	—16	—3 340
	303			—3 080
	313			—2 820
1	293	—12 930	—37	—2 090
	303			—1 720
	313			—1 350

Rezultate și discuții

Determinările experimentale s-au efectuat la temperaturile 20, 30, 40°C, soluțiile conținînd 0,05 mol/l hidrochinonă și concentrații variabile de uree și dietilenglicol. Concentrația hidrochinonei în cele două faze la echilibru, s-a determinat prin titrare potențiometrică cu bicromat de potasiu 0,1 N utilizînd ca electrod indicator platina.

În tabelele 1 și 2 se prezintă datele referitoare la extracția hidrochinonei cu alcool *n*-heptilic, respectiv acetat de butil în prezența ureei și a dietilenglicolului.

Din datele tabelelor 1 și 2 rezultă că n este foarte apropiat de unitate, ceea ce permite să se admită că între hidrochinonă și substanțele organice studiate se formează complecși moleculari de forma: $H \cdot U$ respectiv H Deg.

Valoarea constantei de formare a complecșilor moleculari s-a verificat prin extrapolarea, la concentrație nulă a ureei respectiv dietilenglicolului, a dreptelor $\ln K = f[U]$, cînd s-a obținut valoarea constantei K_0 apropiată de cea determinată experimental.

În tabelul 3, se prezintă datele referitoare la influența temperaturii asupra constantei de repartiție la extracția hidrochinonei cu acetat de butil în absența și în prezența dietilenglicolului.

Pe baza relației care redă dependența de temperatură a constantei de repartiție, se pot calcula parametrii termodinamici ΔH^0 și ΔS^0 ai procesului de extracție

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}\right) \qquad (7)$$

S-a calculat, de asemenea, entalpia liberă ΔG^0 a procesului de extracție, $(\Delta G^0_T = \Delta H^0 - T\Delta S^0)$. Parametrii termodinamici astfel calculați sînt redați în tabelul 4.

Analizînd valorile parametrilor termodinamici se constată că entalpia procesului de extracție variază doar cu 2 kJ/mol, în cazul utilizării dietilenglicolului ca substanță hidrotropă. Acest lucru se explică prin variațiile mici cu temperatura ale constantei de formare a complexului molecular. Valorile parametrilor termodinamici astfel calculate permit evaluarea constantei de repartiție și, respectiv, a factorului de recuperare prin extracție la orice temperatură din intervalul studiat.

În concluzie, în cadrul lucrării s-au determinat constantele de formare a complecșilor moleculari dintre hidrochinonă și uree, respectiv, hidrochinonă și dietilenglicol, prin metoda extracției cu alcool *n* heptilic și acetat de butil. S-au determinat, de asemenea și valorile parametrilor termodinamici ΔH^0, ΔS^0 și ΔG^0 în absența și în prezența dietilenglicolului ca substanță hidrotropă.

Bibliografie

1. MERCA, E., PORAICU, M. și TRIBUNESCU P., Rev. Chim. (București), 39, nr 6, p. 543.
2. PORAICU M., MERCA E. și TRIBUNESCU P, Bul. St. Tehn. IPTV Timișoara, seria Chimie, 31(45), fasc. 1—2, 1986, p. 49.
3. ZOLOTOV YU. A., Usp. Him., 32, 1963, p. 220.
4. KORENMAN I. M., „Ekstracția v analize organiceskih veșcestv", Izd. Himia, Moskva, 1977, p. 139.

Intrat în redacție: 22.IV.1987

SIGRUN EISLER
FRANCISC PETER
CAROL CSUNDERLIK
GRIGORE POP
GAVRIL MUSCA

Obținerea acidului tartric din acid maleic și apă oxigenată cu catalizatori wolframici

C.Z.: 661.733.3

Se prezintă rezultatele obținute la sinteza acidului tartric din acid maleic și apă oxigenată în prezența wolframatului de sodiu. S-au studiat principalii parametri care influențează reacția de epoxidare a acidului maleic și cinetica descompunerii apei oxigenate în prezența catalizatorilor wolframici. S-au stabilit condițiile optime pentru valorificarea industrială a procedeului.

The paper presents the results obtained by the synthesis of the tartaric acid from maleic acid and hydrogen dioxide. The main parameters influencing the epoxidation reaction of the maleic acid and the kinetics of hydrogen dioxide decomposition in the presence of tungsten catalysts have been studied. The optimal conditions for commercial-scale application of the process have been established.

В работе представлены результаты, полученные при синтезе винной кислоты из малеиновой кислоты и пероксида водорода в присутствии вольфрамата натрия. Были изучены основные параметры, влияющие на реакцию эпоксидирования малеиновой кислоты и кинетика разложения пероксида водорода в присутствии вольфрамовых катализаторов. Были установлены оптимальные условия для промышленного использования данного метода.

Acidul tartric, care alături de acizii citric, maleic, fumaric și lactic, este unul dintre principalii acidulanți alimentari, a început să fie produs în ultimii ani pe scară largă prin sinteză chimică. Materiile prime care au fost cercetate în acest scop au fost acizii maleic și fumaric, anumiți hidrați de carbon și aldehida furfurilică [1]. Drept agenți oxidanți au fost încercați permanganatul de potasiu, acidul hipocloros, acidul azotic, apa oxigenată și oxigenul molecular. Datorită randamentelor mici ale unora dintre aceste reacții, cercetările au fost concentrate asupra acizilor maleic și fumaric. Astfel, s-a demonstrat că acidul tartric se poate obține din acid maleic în prezența unor săruri de paladiu sau vanadiu, în solvenți organici, utilizîndu-se agenți oxidanți, ca: oxigen molecular, apă oxigenată, aer, săruri de cupru (II), azotați ai metalelor alcaline sau acid azotic [2].

Procedeul cel mai avantajos pornește de la acid maleic și apă oxigenată [1]. În prima fază are loc epoxidarea acidului maleic în prezență de wolframat de sodiu, cu formare de acid *cis*-epoxisuccinic. Acesta, prin hidroliză acidă, duce la obținerea acidului tartric racemic (fig. 1).

Raportul molar optim dintre acidul maleic și apa oxigenată este cuprins între 1 și 1,5 [1]. Hidroliza

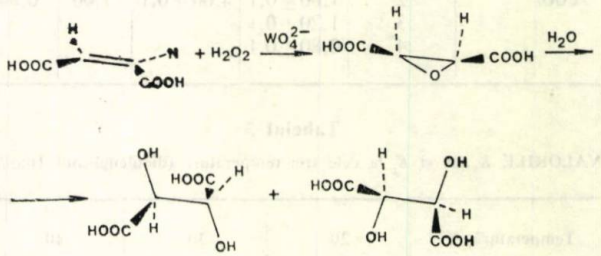


Fig. 1. Ecuația reacției de obținere a acidului tartric racemic din acid maleic.

acidului epoxisuccinic poate fi catalizată de acizi, baze, cărbune activ sau catalizatori pe bază de Al_2O_3 și Fe_2O_3 [3].

Pentru a se evita oxidarea în continuare a acidului epoxisuccinic, în unele cazuri acesta s-a precipitat sub formă de sare de calciu, care s-a retransformat ulterior în acid organic liber cu acid sulfuric [4]. Separarea catalizatorilor de acid wolframic sau molibdenic, în vederea recuperării lor și pentru a se evita impurificarea produsului de reacție, se poate face fie înainte de faza de hidroliză [5], fie la sfîrșit, prin trecerea soluției de acid tartric brut peste un schimbător de ioni [6].

În această lucrare se prezintă rezultatele studiului efectuat asupra sistemului acid maleic — apă oxigenată — wolframat de sodiu, în vederea obținerii acidului tartric de puritate ridicată cu un randament cît mai mare.

Ing. SIGRUN EISLER și ing. FRANCISC PETER, ICECHIM — București, Institutul de Energetică Chimică și Biochimică. Colectivul de Cataliză — Timișoara.
Dr. chim. CAROL CSUNDERLIK, Institutul Politehnic — Timișoara. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. ing. GRIGORE POP și ing. GAVRIL MUSCA, ICECHIM — București, Institutul de Energetică Chimică și Biochimică.

Partea experimentală

Reacția de hidroxilare a acidului maleic s-a efectuat într-un reactor de sticlă prevăzut cu posibilități de încălzire — răcire și controlul automat al temperaturii. Urmărirea procesului s-a făcut prin prelevare de probe din timp în timp. Cinetica reacției de descompunere a apei oxigenate a fost studiată folosind același reactor de sticlă, prin analizarea probelor prelevate. Viteza de descompunere a apei oxigenate s-a calculat prin corelarea concentrațiilor de apă oxigenată cu timpul.

Analiza acidului tartric din soluții s-a făcut pe baza reacției cu sulfatul de fier (III) și amoniu, care duce la un compus colorat, spectrofotometrabil la 380 nm [7]. Dozarea acidului maleic s-a făcut prin metoda halogenometrică de analiză [8]. Apa oxigenată s-a determinat prin metoda iodometrică [9], iar wolframatul de sodiu, conform metodei spectrofotometrice descrise de C h a r l o t [10].

Pentru determinările experimentale s-au utilizat materii prime industriale: anhidridă maleică cal. I (Combinatul Petrochimic—Brazi) și apă oxigenată cal. I (Combinatul Petrochimic „Solventul" — Timișoara), catalizatorul fiind din import (wolframat de sodiu $Na_2WO_4 \cdot 2\ H_2O$, Fluka). Acestea, ca și reactivii folosiți pentru analiză, au fost utilizate fără purificări suplimentare.

Pentru dozările spectrofotometrice s-a folosit un spectrofotometru tip Cary 17 D (Varian).

Rezultate și discuții

Reacția de epoxidare a acidului maleic este favorizată de temperatură, dar peste 80°C viteza de descompunere a apei oxigenate este considerabil mai mare decît cea de epoxidare. Se ajunge astfel rapid la o concentrație — limită a apei oxigenate la care nu mai are loc epoxidarea. Viteza de descompunere a apei oxigenate crește exponențial cu temperatura (tabelul 1).

Tabelul 1

VARIAȚIA VITEZEI DE DESCOMPUNERE A APEI OXIGENATE CU TEMPERATURA

Nr. crt.	Temperatura, °C	Concentrația H_2O_2 inițială, mol/l	Viteza de descompunere a $H_2O_2 \cdot 10^3$, mol/l·min
1	30	2,208	2,47
2	30	3,325	3,03
3	40	2,623	6,16
4	40	3,641	7,21
5	50	2,913	19,30
6	50	3,913	16,70

Din relația Arrhenius și Eyring:

$$k = A \cdot \exp \frac{-E_a}{RT}$$

$$k = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp \frac{\Delta S^{\#}}{R} \cdot \exp \frac{-\Delta H^{\#}}{RT}$$

se pot calcula energia de activare E_a, entalpia de activare $\Delta H^{\#} = E_a - 0{,}60$ și entropia de activare $\Delta S^{\#} = 4{,}575 \cdot \lg A - 58{,}53$. Astfel, s-au obținut următoarele valori:

$$E_a = 76{,}29 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^{\#} = -76{,}19 \text{ J mol} \cdot \text{K}$$

$$\Delta H^{\#} = 73{,}78 \text{ kJ/mol}$$

Reacția de hidroxilare a acidului maleic la diferite temperaturi s-a studiat la un raport molar al reactanților de 1:1, concentrația wolframatului de sodiu în sistem de $8 \cdot 10^{-2}$ mol/l și concentrația inițială a acidului maleic de 3 mol/l (tabelul 2). După separarea acidului tartric, soluția rezultată s-a reutilizat la o nouă sinteză.

Tabelul 2

INFLUENȚA TEMPERATURII ASUPRA CONVERSIEI ACIDULUI MALEIC

Nr. crt.	Felul sintezei	Temperatura, °C	Conversie acid maleic, %
1	Sinteza inițială	70	72,3
		80	76,7
2	La prima reutilizare	70	63,5
		80	72,0
3	La a doua reutilizare	60	61,7
		80	62,1
4	La a treia reutilizare	60	50,7
		80	53,2

Se observă că odată cu creșterea temperaturii crește și conversia, însă cu creșterea numărului de reutilizări, pentru o anumită temperatură, conversia scade cu 5—10% pe reutilizare. Aceasta se datorește acidului tartric rezidual care la reutilizare blochează catalizatorul și prin reacția cu apa oxigenată duce la produse de oxidare nedorite.

Păstrînd raportul molar al reactanților 1:1, concentrația acidului maleic în sistem 3 mol/l și temperatura

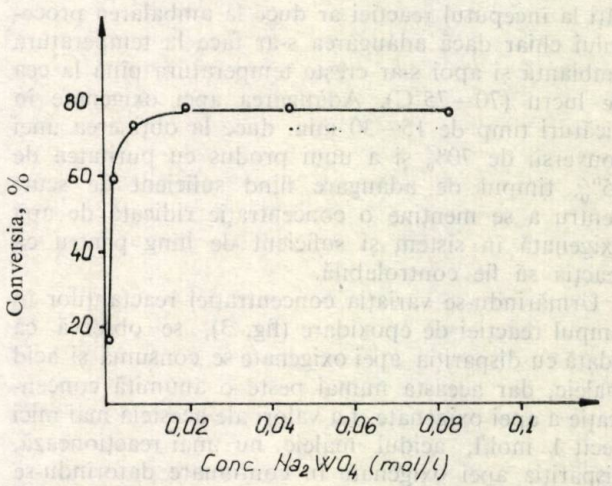


Fig. 2. Influența concentrației de catalizator asupra conversiei.

Temperatura = 80°C; raport molar acid maleic/apă oxigenată = 1:1; concentrația inițială a acidului maleic = 3 mol/l.

de 80°C, s-a studiat influența concentrației catalizatorului asupra conversiei acidului maleic. Se observă (fig. 2) că la valori mai mari de 10^{-2} mol/l ale concentrației catalizatorului nu mai are loc o creștere a conversiei.

Un parametru important în sinteza acidului tartric este raportul molar al reactanților. Lucrînd la temperatura de 60°C, concentrația wolframatului de sodiu în sistemul de reacție $8{,}3 \cdot 10^{-3}$ mol/l și concentrația apei oxigenate 2,9 mol/l, se observă (fig. 3) că raportul molar optim dintre reactanți este 1:1, deoarece creșterea acestui raport nu duce la îmbunătățirea conversiei.

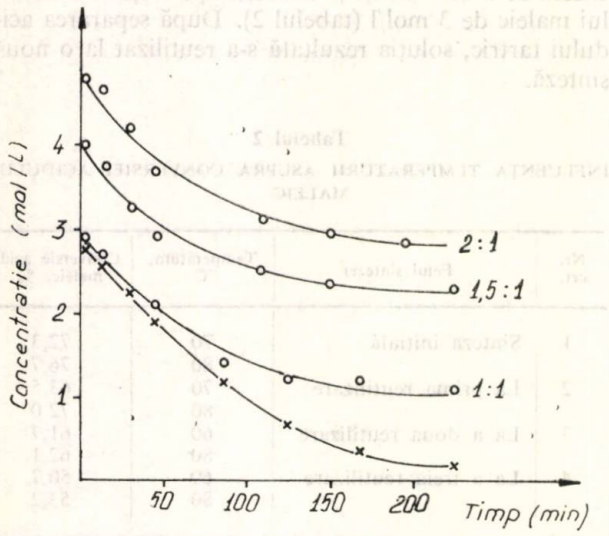


Fig. 3. Variația concentrației apei oxigenate (x — x) și a acidului maleic (o — o) în timp, la diverse rapoarte molare acid maleic/apă oxigenată.

Temperatura = 60°C; concentrația inițială a apei oxigenate = 2,9 mol/l; concentrația wolframatului de sodiu = $8{,}3 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

O parte din apa oxigenată se descompune la temperatura de reacție și numai o anumită cantitate reacționează cu acidul maleic. Concentrația apei oxigenate obținute industrial este de 33%. Pentru a se putea prelua căldura de reacție, adăugarea apei oxigenate trebuie făcută treptat. Adăugarea întregii cantități la începutul reacției ar duce la ambalarea procesului chiar dacă adăugarea s-ar face la temperatura ambiantă și apoi s-ar crește temperatura pînă la cea de lucru (70—75°C). Adăugarea apei oxigenate în picături timp de 15—30 min. duce la obținerea unei conversii de 70% și a unui produs cu puritatea de 95%, timpul de adăugare fiind suficient de scurt pentru a se menține o concentrație ridicată de apă oxigenată în sistem și suficient de lung pentru ca reacția să fie controlabilă.

Urmărindu-se variația concentrației reactanților în timpul reacției de epoxidare (fig. 3), se observă că odată cu dispariția apei oxigenate se consumă și acid maleic, dar aceasta numai peste o anumită concentrație a apei oxigenate. La valori ale acesteia mai mici decît 1 mol/l, acidul maleic nu mai reacționează, dispariția apei oxigenate în continuare datorîndu-se descompunerii sale chimice.

Studiul dependenței conversiei acidului maleic de concentrația sa inițială în sistem (tabelul 3) arată că concentrația inițială optimă este cuprinsă între 3,7 și 4,0 mol/l. Peste această concentrație nu se mai înregistrează o creștere a conversiei. De asemenea, în cazul concentrației inițiale prea mari a acidului maleic (4,7 mol/l) reacția este foarte greu controlabilă, avînd tendința de a se ambala chiar la adăugarea apei oxigenate în doze mici.

Tabelul 3

VARIAȚIA CONVERSIEI ACIDULUI MALEIC ÎN FUNCȚIE DE CONCENTRAȚIA SA INIȚIALĂ ÎN SISTEM. RAPORT MOLAR ACID MALEIC/APĂ OXIGENATĂ = 1:1; CONCENTRAȚIA WOLFRAMATULUI DE SODIU = $8{,}3 \cdot 10^{-3}$ mol/l; TEMPERATURA = 80°C

Nr. crt.	Concentrație acid maleic, mol/l	Conversie acid maleic, %	Modul de adăugare a apei oxigenate
1	2,715	56,0	rapid
2	2,715	56,0	în picături
3	3,926	61,3	rapid
4	3,926	64,5	în picături
5	4,773	63,0	în picături

Așa cum s-a arătat, reutilizînd soluția după separarea acidului tartric, pentru a refolosi catalizatorul și acidul maleic nereacționat, conversia scade cu 5—10% pe reutilizare. Sistemul conține acid maleic nereacționat, catalizator, acid tartric rezidual și produse secundare de oxidare. Factorii răspunzători de această scădere a conversiei ar putea fi acidul tartric și produsele secundare de oxidare, însă concentrația acestora din urmă este prea mică pentru a justifica o scădere importantă a valorii conversiei. Pentru a verifica ipoteza că acidul tartric este răspunzător pentru scăderea conversiei la reutilizare, s-a făcut o sinteză cu concentrația inițială a acidului tartric mărită la 1,6 mol/l. S-a obținut o conversie de numai 41%. Acidul tartric blochează catalizatorul și pentru a evita acest lucru soluția obținută după separarea acidului tartric prin filtrare s-a supus înainte de reutilizare unei precipitări cu carbonat de calciu.

Tabelul 4

PRECIPITAREA ACIDULUI TARTRIC CU CARBONAT DE CALCIU

Nr. crt.	Raport molar $CaCO_3$/acid tartric	Acid tartric rămas neprecipitat, % mol.	Acid maleic precipitat, % mol.
1	1	19,4	27,0
2	1,05	15,6	28,0
3	1,10	12,5	30,0
4	1,20	9,7	31,5

Așa cum se observă din datele din tabelul 4, o parte din acidul tartric rămîne neprecipitat și, de asemenea, precipită și o parte a acidului maleic. Metoda este totuși utilă, deoarece permite reutilizarea catalizatorului și a aproximativ 70% din acidul maleic rămas nereacționat la sinteza anterioară. Raportul optim carbonat de calciu/acid tartric este în jur de 1,15.

Acidul tartric brut cu o puritate de 90—95% se poate purifica prin recristalizare din amestec alcool etilic — apă 1:1 (volume), ajungîndu-se la o puritate finală de peste 99%.

Concluzii

Acidul maleic reacționează cu apa oxigenată în prezența wolframatului de sodiu, formînd acidul tartric racemic în condiții aplicabile industrial.

Epoxidarea acidului maleic are loc în condiții optime la temperaturi cuprinse între 70 și 75°C, raport molar al reactanților de 1:1, concentrația wolframatului de sodiu în sistem $8 \cdot 10^{-3}$ mol/l și concentrația inițială a acidului maleic de 3,7 mol/l.

Adăugarea apei oxigenate se face în timp de 15—30 min., cu preluarea căldurii de reacție.

Acidul tartric deranjează reacția de epoxidare, blocînd catalizatorul la recirculare. Prin precipitarea cu carbonat de calciu se obține o separare de 90% a acidului tartric din soluția supusă recirculării.

Acidul tartric se purifică prin recristalizare din amestec alcool etilic — apă 1:1 (volume).

Randamentul de obținere a acidului tartric este de 87%, iar puritatea finală a produsului de peste 99%.

Bibliografie

1. * * * „Kirk — Othmer Encyclopedia of Chemical Technology" 3rd Ed., 13, John Wiley and Sons, New York, 1981, p. 111.
2. LEWIS, D. P. și BLACKMORE RODRIGUEZ, P. A., Brevet Anglia nr. 1442748, 1972.
3. YONEMITSU, E. K. și MIYAMORI, H., Brevet R.F.G. nr. 2418569, 1974.
4. PETRISCH, K, WEISSENSTEIN, K. P. și POGORIACH, F., Brevet R.F.G. nr. 2556699, 1976.
5. PRESCHER, G. și SCHREYER, G., Brevet R.F.G. nr. 2543 333, 1977.
6. PRESCHER, G. și SCHREYER, G., Brevet R.F.G. nr. 2508228, 1976.
7. TWARI, R. D. și PANDE, U. C., Microchem. J., **14**, nr. 1, 1969, p. 138.
8. SZEGEDY, E., Z. Anal. Chem. **109**, 1937, p. 95.
9. LITEANU, C., „Chimie analitică cantitativă", Ed. Didactică și Pedagogică București, 1972, p. 414.
10. CHARLOT, G. „Les Méthodes de la chimie analitique", Ed. Masson & Co., Paris, 1961, p. 948.

Intrat în redacție: 25.I.1988

recenzii

* * * „Advances in Organosilicon Chemistry". **Progrese în chimia compușilor organosilicici**, ed. M. G. Voronkov, MIR Publishers, Moscova, 1985, 268 pag.

Cartea are un caracter monografic, în care materialul este sistematizat pe domenii. Domeniile sînt prezentate după cum urmează: 1. Structura cristalină și moleculară a compușilor organosilicici (V. E. Sklover și I. T. Strucikov); 2. Studiul spectroscopic al proprietăților donor-acceptor ale grupelor conținînd siliciu (A. N. Egorocikin); 3. Noi compuși organici ai siliciului penta- și hexacoordinat (M. G. Voronkov); 4. Compuși organici ai siliciului în care atomul de siliciu este legat prin legături multiple $p_\pi - p_\pi$ (L. E. Guselnikov); 5. Polimerizarea ionică a organociclosiloxanilor (L. M. Hananașvili și V. M. Kopilov); 6. Sinteza la temperatură înaltă a noi sisteme heterociclice conținînd siliciu (E. A. Cernîșev și N. G. Komalenkova); 7. Fenheterosiline și analogii lor (V. O. Reișfeld); 8. Derivați organosilicici ai furanului și tiofenului (E. A. Luchevici, O. A. Pudova și N. A. Erșak); 9. Eterii trimetilsililoxi ai metilolaminelor și metilolamidelor (V. F. Mironov, V. P. Kozinkov și V. P. Kozinkov); 10. Reacții de oligomerizare a vinilsilanilor substituiți (V. P. Iurev); 11. Noi derivați vinil-, alil- și ciclopropilsilani (V. D. Seludiakov, V. I. Zun și V. I. Scerbinin); 12. Compuși organici ai siliciului conținînd sulf (M. G. Voronkov și N. N. Vlasova).

Fiecare capitol conține rezultatele cercetărilor proprii, efectuate de autori, împreună cu colectivele pe care le conduc, din institute de profil sau a unor grupuri de cercetare, care au ca preocupare de bază problema prezentată.

În lucrări, sînt prezentați compuși organici ai siliciului, sub formă de monomeri, oligomeri și polimeri, obținuți prin metode deosebite. O atenție aparte se acordă structurii combinațiilor în care atomul de siliciu adoptă stări de valență superioare lui 4 și combinațiilor în care siliciul este implicat în legături duble.

Nu sînt neglijate nici aspectele teoretice ale domeniului, insistîndu-se asupra mecanismelor de reacție.

O parte din compușii prezentați au fost testați din punctul de vedere al activității biologice, indicîndu-se și unele utilizări practice.

În lucrare, sînt citate peste 800 de indicații bibliografice, prezentate la sfîrșitul fiecărui capitol.

Cartea prezintă interes atît pentru specialiștii din domeniul chimiei teoretice, sintetice și aplicate a combinațiilor silicoorganice, cît și pentru cercetătorii din domeniul chimiei organice și a combinațiilor organometalice. Unele capitole prezintă interes și pentru specialiști din alte ramuri ale chimiei, biologiei și medicinei.

N. VOICULESCU

AURELIA MEGHEA
FLORICA ZĂLARU
ION PELEANU
DUMITRU VĂCĂRESCU

Studiul materiei organice diseminate în roci sedimentare

I. Izolarea kerogenului

C.Z.: 552.5

S-au studiat transformările care au loc în timpul solubilizării matricei minerale în procesul de izolare a kerogenului din roci sedimentare. Ca metode de analiză, s-au folosit spectrometria în RX, IR și RES, precizîndu-se etapa la care poate fi oprit tratamentul chimic, în funcție de tehnica ce urmează a fi aplicată pentru caracterizarea compoziției și a structurii kerogenului. Se recomandă adaptarea atacului chimic la compoziția mineralogică a eșantioanelor ce urmează a fi prelucrate.

The modifications taking place during the solubilization of the mineral matrix in the process of kerogene isolation from sedimentary rocks have been studied. Spectrometry, RX, IR and RES analysis methods have been used, determining the stage where the chemical treatment may be stopped, depending on the technique to be used for the characterization of the composition and structure of the kerogene.

Изучались превращения, имеющие место во время растворения минеральной матрицы в процессе выделения керогена из осадочных пород. В качестве аналитических методов использовалась спектрометрия Рентген, ИК и ЭП для уточнения этапа, на котором можно прекратить химическую обработку, в зависимости от техники, применяемой впоследствии для характеристики состава и структуры керогена. Делается вывод в пользу применения химической атаки минералогического состава образцов, предназначенных к обработке.

Reducerea coeficientului de incertitudine în descoperirea unor noi acumulări de hidrocarburi a determinat, în ultimii douăzeci de ani, creșterea considerabilă a numărului tehnicilor de investigare folosite în prospecțiunea geochimică petrolieră. Cea mai mare parte dintre acestea necesită, pentru studiul proceselor implicate în geneza și ocurența petrolului, determinarea proprietăților fizico-chimice și a structurii materiei organice sedimentare.

În rocile sedimentare, conform opiniei majorității cercetătorilor, se recunoaște existența a două tipuri de materie organică: materia organică solubilă în solvenți organici, între 5—15% din totalul conținutului organic, asemănătoare în compoziție și aspect petrolului și materia organică insolubilă, sau kerogen, reprezentînd aproximativ 1% față de materia anorganică [1—13].

În prezent, prin kerogen se înțelege: „acea fracțiune a materiei organice sedimentare insolubilă în solvenți organici în condiții date, bitumenul fiind fracțiunea solubilă; se aplică întregii materii organice sedimentare, incluzînd cărbunii humici de diverse ranguri, cărbunii marini (boghead și cannel), substanțe asfaltice (asfalturi, bitumene, gudroanele din nisipurile de gudron), materia organică din sedimentele recente și soluri" [3].

Determinarea proprietăților fizico-chimice ale kerogenului impune izolarea sa de matricea minerală în care se găsește înglobat. Această izolare ridică probleme deosebite, datorită conținutului extrem de mic de materie organică; în plus, în cazul procedeelor de izolare prin solubilizarea masei minerale, separarea trebuie astfel condusă încît să păstreze pe cît posibil nealterată compoziția chimică a fazei organice [1, 3, 4, 7]. Alegerea reactanților solubilizanți, a tehnicilor și a regimului de lucru depinde de compoziția mineralogică a rocilor, de vîrstele lor geologice și, nu în ultimul rînd, de tehnica ce urmează a fi aplicată pentru studiul concentratului organic [1, 3, 11, 13].

Această lucrare prezintă cinci exemple de separare a kerogenului de matricea minerală. Sînt subliniate transformările produse în compoziția chimică a eșantioanelor prelucrate și se fac aprecieri privind optimizarea izolării prin atac chimic a probelor ce urmează a fi studiate prin spectrometrie în IR și RES.

Partea experimentală

Kerogenul a fost izolat prin atac chimic din 5 eșantioane de rocă provenind din platforma continentală

Dr. chim. AURELIA MEGHEA, dr. chim. FLORICA ZĂLARU și chim. DUMITRU VĂCĂRESCU, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Ing. ION PELEANU, PETROMAR — Constanța.

românească a Mării Negre. Caraterizarea geologică și petrografică a acestora este dată în tabelul 1.

Tabelul 1

CARACTERIZAREA PROBELOR

Proba	Carbonați, %	Descrierea petrografică	Vîrsta
I	0	argilă neagră	eocen
II	35	marnă grezoasă + material argilos	eocen
III	35	calcar argilos alb-gălbui pigmentat cu pirită + material argilos	campanian
IV	32	gresii cuarțoase + ciment argilocarbonatic + glauconit	albian superior
V	30	argilă marnoasă + fragmente fosilifere + pirită cu pigmentare de materie organică.	albian superior

În fiecare caz, izolarea kerogenului a fost precedată de măcinarea fină a probei (granulometrie sub 0,1 mm) în scopul facilitării reacțiilor chimice. Probele măcinate s-au extras cu cloroform în pahar cu agitare, acoperit pentru a evita evaporarea, timp de o oră la 25°C. Reziduul spălat cu cloroform s-a uscat la temperatura camerei.

Pentru izolarea kerogenului, probele de rocă (circa 200 g), măcinate și extrase cu cloroform, au fost tratate succesiv într-un număr de etape de demineralizare. Cantitățile de reactiv folosite și ordinea tratării chimice au fost schimbate în funcție de natura probei. Se prezintă spre exemplificare schemele 1 și 2.

Îndepărtarea carbonaților, oxizilor și sulfurilor s-a realizat prin tratare cu o soluție de HCl 37%, adăugată la temperatura camerei sub agitare continuă și în porțiuni. Reacția se continuă pe baie de apă.

Reziduul uscat (probele II—V) la temperatura camerei sau umed (proba I) s-a prelucrat în vederea îndepărtării silicaților, materialului argilos și cuarțului. În acest scop, reziduul s-a tratat cu o soluție de HF 50% adăugată în porțiuni și sub agitare în vase de teflon. Suspensia astfel obținută s-a digerat pe baie de apă. Se recomandă repetarea tratamentului cel puțin de două ori.

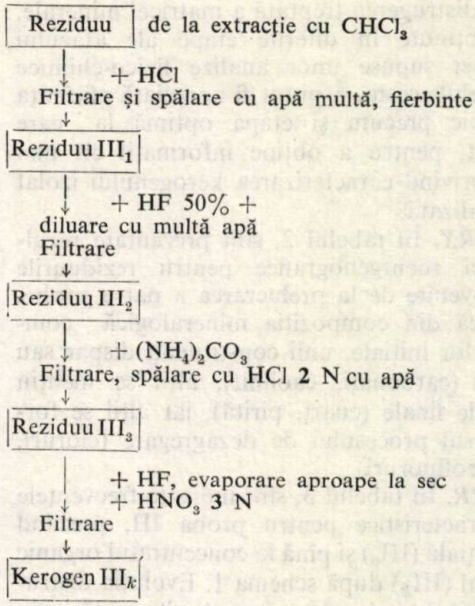
Eliminarea neofluorurilor s-a realizat prin spălarea reziduului obținut la tratarea cu HCl, cu apă distilată fierbinte precum și prin descompunerea lor cu o soluție saturată de carbonat de amoniu.

Pentru îndepărtarea piritei, reziduul obținut în urma operațiilor de demineralizare s-a tratat cu o soluție de acid azotic 3 N pe baie de apă. Reziduul separat, spălat cu soluție de HCl 2 N fierbinte și apă distilată fierbinte s-a uscat pe silicagel la 40°C.

După fiecare etapă a izolării kerogenului, s-a urmărit eficiența atacului chimic și prezența impurităților minerale prin spectre în RX, IR și RES.

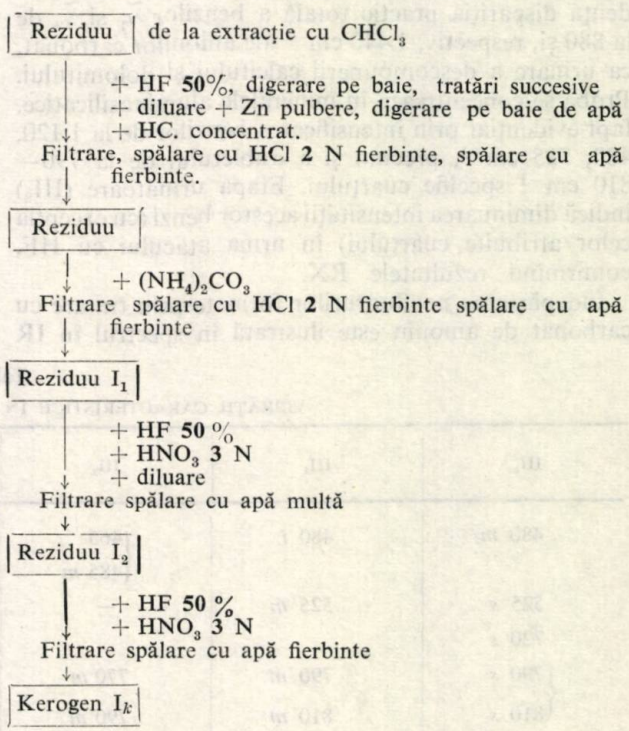
Schema 1

ETAPELE ATACULUI CHIMIC PENTRU PROBA III



Schema 2

ETAPELE ATACULUI CHIMIC PENTRU PROBA I



Compoziția mineralogică a probelor a fost urmărită roentgenografic, cu un aparat TUR M-62, cu radiația Cu K α.

Spectrele în IR s-au înregistrat în pastilă de KBr, folosind un aparat tip UR 20 (Yena-Zeiss).

Spectrele de RES s-au înregistrat la temperatura camerei pe probe sub formă de pudră policristalină, în tub de curaț, folosind un spectrograf tip ART 5 (IFIN — București) cu funcționare în banda X. Pentru spectrele ionilor tranziționali, s-a folosit un etalon de Mn^{2+}, iar pentru kerogen, etalonul radicalic de peroxilaminidisulfonat de potasiu.

Rezultate și discuții

Pentru a confirma transformările chimice care au avut loc prin distrugerea treptată a matricei minerale, reziduurile obținute în diferite etape ale atacului chimic au fost supuse unor analize fizico-chimice adecvate. În felul acesta, a putut fi apreciată eficiența atacului chimic precum și etapa optimă la care poate fi oprit, pentru a obține informații cît mai concludente privind caracterizarea kerogenului izolat din roca analizată.

Spectre în RX. În tabelul 2, sînt prezentate rezultatele analizei roentgenografice pentru reziduurile insolubile provenite de la prelucrarea a patru probe. Se constată că din compoziția mineralogică complexă a probelor inițiale, unii constituenți dispar sau se diminuează (carbonați, caolinit), alții se mențin pînă în etapele finale (cuarț, pirită), iar alții se formează în cursul procesului de dezagregare (cloruri, fluosilicați, neofluoruri).

Spectre în IR. În tabelul 3, sînt indicate frecvențele vibrațiilor caracteristice pentru proba III, pornind de la etapa inițială (III_0) și pînă la concentratul organic obținut în final (III_k) după schema 1. Evoluția distrugerii matricei minerale este sugestiv ilustrată prin spectrele în IR din figura 1. Astfel, pentru proba III_1, obținută după tratarea cu HCl, se pune clar în evidență dispariția practic totală a benzilor $\tilde{\nu}_1$ și $\tilde{\nu}_3$ de la 880 și, respectiv, 1 440 cm^{-1} ale anionilor carbonat, ca urmare a descompunerii calcitului și dolomitului. Proba se concentrează în mineralele aluminosilicatice, fapt evidențiat prin intensificarea benzilor de la 1 120, 480, 525 cm^{-1}, precum și a dubletului de la 790—810 cm^{-1} specific cuarțului. Etapa următoare (III_2) indică diminuarea intensității acestor benzi (cu excepția celor atribuite cuarțului) în urma atacului cu HF, confirmînd rezultatele RX.

Îndepărtarea neofluorurilor formate prin tratare cu carbonat de amoniu este ilustrată în spectrul în IR

Tabelul 2

REZULTATELE SPECTRELOR ÎN RX

Proba	Etapa	Componenți mineralogici identificați
I	I_0	cuarț, illit, caolinit, feldspat
	I_1	cuarț, K_2SiF_6, $AlF_3 \cdot H_2O$
	I_2	urme cuarț, $AlF_3 \cdot H_2O$, K_2SiF_6, KF
III	III_0	calcit, cuarț, illit, dolomit, pirită, caolinit
	III_1	cuarț, illit, pirită, $CaCl_2$
	III_2	cuarț, K_2SiF_6, KF, urme illit, urme pirită
	III_3	cuarț, fluoruri de amoniu
IV	IV_0	cuarț, calcit, dolomit, feldspat pirită
	IV_1	cuarț, feldspat, pirită
	IV_2	cuarț, K_2SiF_6, $AlF_3 \cdot H_2O$, pirită
	IV_3	cuarț, urme de $AlF_3 \cdot H_2O$
V	V_0	cuarț, calcit, dolomit, illit, pirită
	V_1	cuarț, illit, pirită, $MgCl_2$
	$V_{2,3}$	cuarț, pirită, K_2SiF_6

al probei III_3, în care mai persistă doar banda de la 1 130 cm^{-1}, specifică vibrațiilor de valență $\nu_{Si-O-Si}$ din mineralele argiloase, acum de intensitate foarte scăzută. În rest, spectrul mai conține doar benzi slabe caracteristice materialului organic: în zona 2 880—2 940 cm^{-1} — dubletul specific vibrațiilor de valență metilenice și la 1 630—1 720 cm^{-1} vibrațiile $\nu_{C=O}$ și $\nu_{C=C}$ aromatic. Spectrul acestei probe este practic identic cu cel al concentratului organic III_k obținut după tratare cu HF și HNO_3.

Din analiza comparativă a reziduurilor obținute în diferite etape ale atacului chimic asupra probei III, rezultă că pentru caracterizarea kerogenului prin spectroscopie în IR este suficientă izolarea sa de matricea

Tabelul 3

VIBRAȚII CARACTERISTICE ÎN IR PENTRU PROBA III, $\bar{\nu}$, cm^{-1}

III_0	III_1	III_2	III_3	III_k	Atribuiri
480 *m*	480 *i*	465 *m*	—	—	ν_{O-Si-O}
525 *s*	525 *m*	—	—	—	$\nu_{Si-O-Al}$
720 *s*					
790 *s*	790 *m*	770 *m*	—	—	cuarț
810 *s*	810 *m*	790 *m*	—	—	$\nu^s_{Si-O-Si}$
880 *i*	—	—	—	—	$\nu_1\ CO_3^{2-}$
1 120 *i*	1 120 *fi*	1 110 *m*	1 130 *s*	1 130 *s*	$\nu_{Si-O-Si}$
1 440 *fi*	—	—	—	—	$\nu_3\ CO_3^{2-}$
	1 630 *fs*	1 660 *fs*	1 650 *s*	1 660 *s*	$\nu_{C=O}$ } *K*
1 730 *m*	1 730 *m*	1 730 *m*	1 730 *m*	1 730 *m*	$\nu_{C=C\ arom}$ } *K*
2 890 *fs*	2 860 *fs*	—	2 860 *s*	2 880 *s*	$\nu^s\ CH_2$ K
2 940 *fs*	2 940 *fs*	—	2 940 *s*	2 940 *s*	$\nu^a_{CH_2}$
3 400 *sl*	3 450 *sl*	3 440 *m*	3 440 *m*	3 450 *m*	ν_{OH}

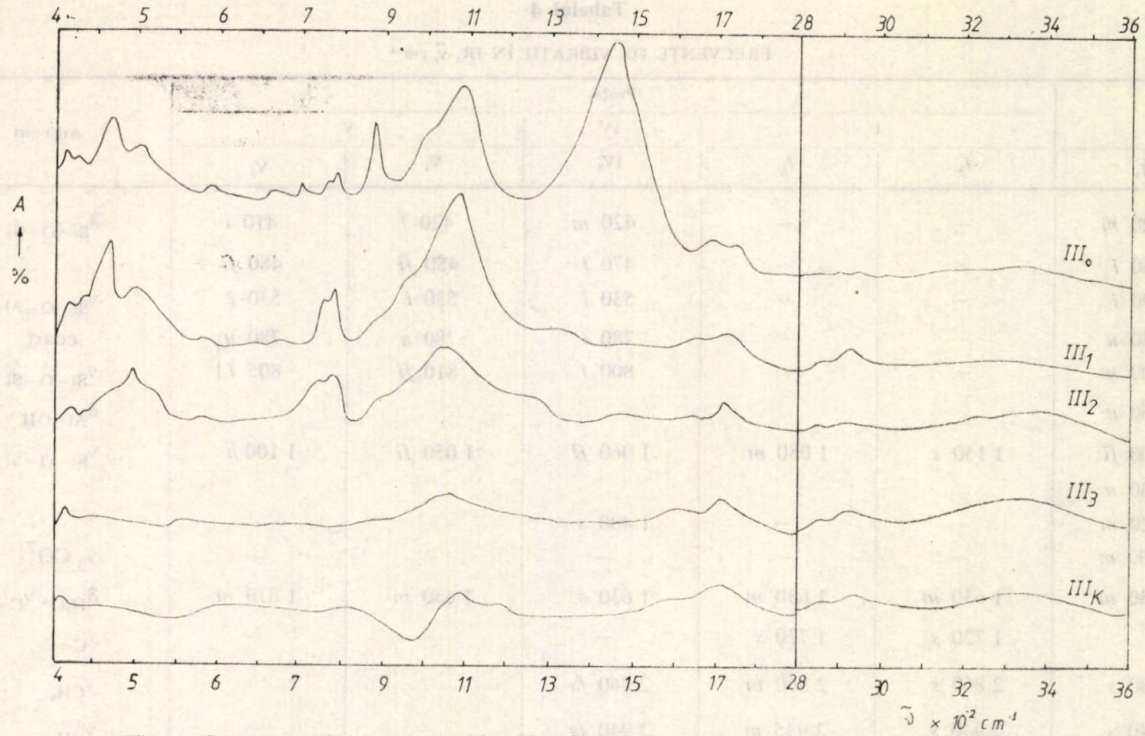


Fig. 1. Spectre în IR pentru reziduurile obținute la tratamentul chimic al probei III.

minerală pînă la etapa III_3, deci înaintea atacului cu HNO_3, care îndepărtează o parte din pirită, dar poate afecta structura și proprietățile kerogenului [3]. Întrucît pirita nu are benzi de absorbție proprii în intervalul de frecvențe analizat, prezența ei nu deranjează interpretarea spectrului în IR al kerogenului din concentratul organic obținut prin tratare cu HCl, HF și $(NH_4)_2\ CO_3$ la proba III.

Această concluzie nu poate fi extinsă și la celelalte probe, care datorită naturii diferite a compoziției minerale inițiale au impus altă schemă de atac chimic. Într-adevăr, prelucrarea chimică a probei I (schema 2, tabelul 3) indică menținerea după atacul cu HF, $(NH_4)_2CO_3$ și HCl (etapa I_1) a unui conținut ridicat de cuarț, silice coloidală și după cum au arătat spectrele în RX — neofluoruri insolubile. În acest caz, se impune ca necesară tratarea repetată în continuare cu HF, spectrul în IR al reziduului I_2 fiind practic identic cu cel al concentratului organic final (I_k). O comportare asemănătoare se observă și pentru proba V.

Proba IV a indicat persistența mineralelor alumino-silicatice pînă în faza IV_3, după atacul cu HNO_3, evidențiind existența unui conținut extrem de redus de material organic, pentru concentrarea căruia ar fi necesară efectuarea unui număr mult mai mare de etape ale tratamentului chimic.

Se poate conchide că modificările specifice care au loc în spectrele în IR pentru probe cu compoziție mineralogică diferită sînt argumente convingătoare care susțin necesitatea atacului chimic după scheme de reacție diferite, adaptate compoziției inițiale a probei.

Spectrele în IR indică în fiecare schemă de reacție etapa la care poate fi oprit tratamentul chimic al concentratului organic, etapă după care reziduurile următoare conduc la spectre în IR practic identice. Această etapă corespunde, în principal, îndepărtării componentelor alumino-silicatice, nefiind absolut necesară îndepărtarea avansată a piritei cu HNO_3 pentru caracterizarea concentratului organic prin spectroscopie în IR.

Spectrele de RES indică evoluția speciilor paramagnetice existente în probele inițiale, în diferitele faze ale tratamentului chimic. Posibilitatea folosirii tehnicii de RES pentru caracterizarea speciilor paramagnetice din roci sedimentare a fost prezentată anterior [3, 14—17]. Dintre ionii tranziționali, se pune în evidență prezența fierului trivalent (peste 0,1%), inclus în structura mineralelor alumino-silicatice atît ca fier reticular, prin linia asimetrică de la cîmp magnetic slab (factor $g = 4{,}3$), cît și ca fier liber, interlamelar sau din oxihidroxizi, pirită etc., prin absorbția largă din zona centrală a cîmpului magnetic ($g = 2{,}0$—$2{,}4$). De asemenea, este deosebit de sensibilă detecția ionului de mangan divalent (pînă la 0,01%) prin spectrul caracteristic central format din șase componente hiperfine principale, între care se structurează dublete de intensitate mai mică, datorită interacțiunilor magnetice de ordinul doi.

Totodată, componenta organică existentă în matricea minerală prezintă o linie îngustă, cu factorul $g = 2{,}00$ foarte apropiat de factorul g al electronului liber ($g = 2{,}0023$) atribuită speciilor radicalice și delocalizării purtătorilor de sarcină mobili din sistemele policondensate, cu grad înalt de aromatizare.

În figura 2, sînt prezentate spectrele de RES ale probelor înainte de tratamentul chimic. Astfel, în proba I_0 se constată prezența fierului trivalent reticular (la $g = 4{,}3$) și un conținut relativ redus de fier liber, apreciat prin denivelarea liniei de fond în zona centrală a cîmpului magnetic. Totodată, se observă prezența semnalului specific kerogenului (la $g = 2{,}0$). Pentru probele II_0 și III_0 se observă și spectrul carac-

Tabelul 4

FRECVENȚE DE VIBRAȚIE ÎN IR, $\bar{\nu}$, cm^{-1}

Proba						Atribuiri
	I		IV	V		
I_1	I_2	I_k	IV_3	V_1	V_2	
420 *m*	—	—	420 *m*	420 *i*	410 *i*	$\delta_{Si-O-Si}$
460 *i*	—	—	470 *i*	480 *fi*	480 *fi*	
590 *i*	—	—	530 *i*	530 *i*	530 *i*	$\nu_{Si-O-Al}$
780 *u*	—	—	780 *i*	780 *u*	780 *u*	cuarț
800 *m*	—	—	800 *i*	810 *fi*	805 *i*	$\nu_{Si-O-Si}$
960 *u*						δ_{Al-OH}
1 100 *fi*	1 150 *s*	1 080 *m*	1 060 *fi*	1 050 *fi*	1 100 *fi*	$\nu_{Si-O-Si}$
1 230 *u*						
1 420 *m*	—	—	1 400 *s*	—	—	
1 460 *m*	—	—	—	—	—	$\nu_3\ CO_3^{2-}$
1 630 *m*	1 630 *m*	1 630 *m*	1 630 *s*	1 630 *m*	1 630 *m*	δ_{H_2O}, $\nu_{C=O}$
	1 720 *s*	1 720 *s*	—	—	—	$\nu_{C=C}$
2 880 *s*	2 860 *s*	2 860 *m*	2 860 *fs*	—	—	$\nu^{s}_{CH_2}$
2 940 *s*	2 940 *s*	2 935 *m*	2 940 *fs*	—	—	$\nu^{a}_{CH_2}$
		3 440 *m*	3 440 *m*	3 430 *m*	3 440 *s*	ν_{OH}
3 520	—	—	—	3 560 i	—	ν_{Al-OH}

Tabelul 5

AMPLITUDINI DE RES, UNITĂȚI ARBITRARE

Specia param.	Proba				
	I_0	I_1	I_2	I_k	
Mn^{2+}	—	—	—	—	
Fe^{3+}_r	10	5	—	—	
Fe^{3+}_l + pirită	16	12	16	36	
Kerogen	8	104	116	670	
	III_0	III_1	III_2	III_3	III_k
Mn^{2+}	460	—	—	—	—
Fe^{3+}_r	11	15	8	—	—
Fe^{3+}_l + pirită	76	6	10	9	9
Kerogen	—	18	149	139	914
	V_0	V_1	V_2	V_k	
Mn^{2+}	444	—	—	—	
Fe^{3+}_r	109	8	6	12	
Fe^{3+}_l + pirită	28	146	18	23	
Kerogen	58	1	86	937	
	IV_0	IV_1	IV_2	IV_3	
Mn^{2+}	491	—	—	—	
Fe^{3+}_r	13	11	37	21	
Fe^{3+}_l + pirită	27	7	15	10	
Kerogen	0,5	0,6	1,1	2	

teristic al Mn^{2+}, cu o creștere apreciabilă a semnalului larg al Fe^{3+} existent în pirită.

În tabelul 5, sînt redate amplitudinile semnalelor de RES (în unități arbitrare) pentru speciile paramagnetice observate în diferitele etape ale tratamentului chimic efectuat pe cele cinci probe analizate. Se poate aprecia că și studiul de RES pune în evidență transformările corespunzătoare etapelor atacului chimic. Astfel, tratamentul inițial cu HCl al probelor care conțin un procent ridicat de carbonați produce, odată cu descompunerea acestora, în îndepărtarea ionului de Mn^{2+}, așa cum este ilustrat în figura 3 pentru proba V.

După cum rezultă din datele din tabelul 5, ionul Mn^{2+} poate masca la concentrații mari prezența semnalului componentei organice, ca în cazul probei III, în care, inițial, nu s-a putut detecta kerogenul, dar care este pus în evidență după atacul cu HCl (etapa III_1 și următoarele).

Acidul clorhidric produce și un efect parțial de deferificare prin dizolvarea fierului (III) liber (de exemplu, carbonat de fier) sau interlamelar, dar nu afectează fierul substituit în rețeaua mineralelor alumino-silicatice sau fierul din pirită. Aceasta determină scăderea apreciabilă a semnalului larg central ($g = 2{,}0$) în cazul probei III_1, cu o concentrare relativă a fierului reticular. Atacul cu HF, urmat de tratamentul cu $(NH_4)_2CO_3$ distruge rețeaua alumino-silicatică, diminuînd și semnalul de RES al fierului în rețea, așa cum se constată în probele I_1, I_2, III_2, III_3, V_2. Tratamentul alternativ cu HNO_3 și HF reduce, în continuare, conținutul de minerale silicatice, dar afectează relativ puțin pirita, care se menține în toate probele analizate inclusiv în concentratele organice finale (*K*). Totodată, se constată o pronun-

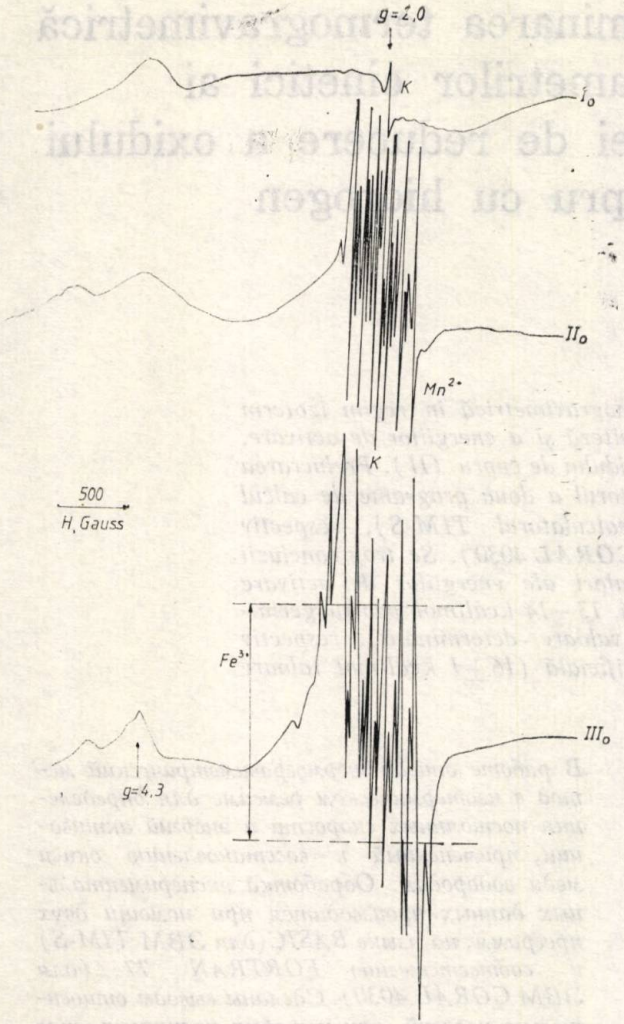


Fig. 2. Spectre de RES pentru probele inițiale.

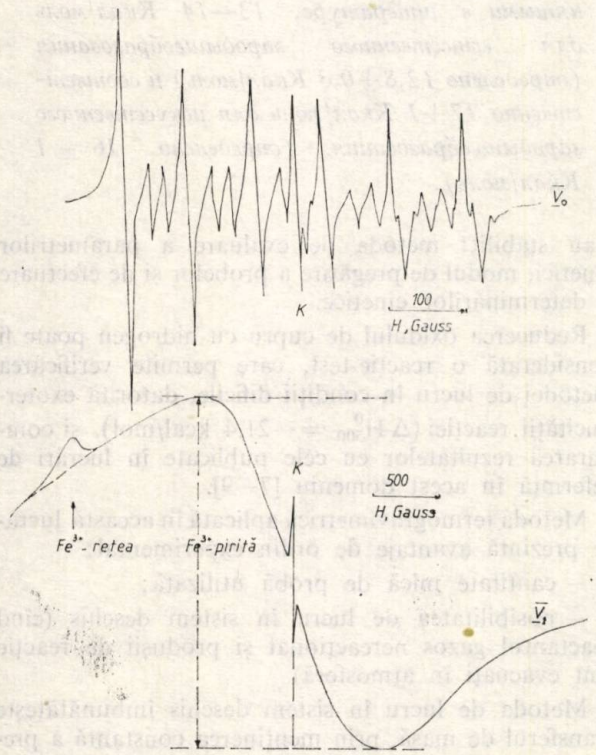


Fig. 3. Spectre de RES ale probei V.

țată intensificare a liniei de RES, ca urmare a degradării oxidative a kerogenului sub acțiunea acidului azotic, de aceea nu se recomandă folosirea sa în prepararea concentratelor de kerogen.

Prezența piritei afectează destul de puțin intensitatea semnalului de RES al kerogenului, dar poate influența valoarea factorului *g*, precum și forma liniei de RES a kerogenului, parametri cantitativi absolut necesari pentru caracterizarea kerogenului în scopul obținerii informațiilor necesare prospecțiunii petroliere.

Concluzii

1. Separarea eficientă a kerogenului de matricea minerală presupune adaptarea atacului chimic compoziției mineralogice a fiecărui eșantion ce urmează a fi prelucrat. În acest scop, difracția de raze X și spectrometria în IR, completîndu-se reciproc sînt două tehnici ce oferă suficiente informații pentru aprecierea transformărilor ce au loc în timpul „solubilizării" matricei minerale. Prelucrarea unui număr mai mare de probe, cu o compoziție mineralogică apropiată oferă posibilitatea optimizării atacului chimic, utilizînd drept criteriu tehnica de analiză ce urmează a fi folosită.

2. Dacă pentru studiul kerogenului se intenționează folosirea spectrometriei de RES sau în IR, nu este necesară o purificare avansată a acestuia. În condițiile în care izolarea este corect făcută, evitînd îndeosebi apariția neofluorurilor insolubile, pirita nu deranjează interpretarea spectrelor în IR și de RES. Determinarea precisă a factorului *g*, a lățimii și a formei liniei de rezonanță impune însă eliminarea piritei. Pentru aprecieri cantitative, este necesară și determinarea conținutului în carbon organic al concentratului izolat.

3. Nu este recomandabilă folosirea acidului azotic pentru eliminarea piritei din concentratul organic, deoarece apar modificări în compoziția și structura chimică a kerogenului. Fenomenul este clar evidențiat prin spectrul de RES, după tratamentul cu HNO_3 avînd loc o creștere accentuată a susceptibilității paramagnetice a kerogenului. Pentru îndepărtarea piritei, se recomandă folosirea unor agenți mai „blînzi", citați în literatura de specialitate, ca de exemplu sulfatul feric, hidroalanatul de litiu.

Bibliografie

1. FORSMAN, J. P. și HUNT, J. M., Geochim. Cosmochim. Acta **15**, 1958, p. 170.
2. SAXBY, J. D., Geochim. Cosmochim. Acta **34**, 1970, p. 1317.
3. DURAND, B. „Kerogen", Ed. Technip, Paris 1980.
4. DURAND, B., ESPITALIÉ, J. și OUDIN, J. L., Rev. Inst. Franc. du Pétrole **25**, nr. 11, 1970, p. 1268.
5. MÖNIN, J. C., PELET, R. și FEVRIÉR, A., Rev. Inst. Franc. du Pétrole **33**, nr. 2, 1978, p. 223.
6. OUDIN, J. L., Rev. Inst. Franc. du Pétrole **25**, nr. 1, 1970, p. 3.
7. DURAND, B. și ESPITALIÉ, J., Rev. Inst. Franc. du Pétrole **25**, nr. 6, 1970, p. 741.
8. BLUMER, M., Anal. Chem. **29**, 1957, p. 1039.
9. DANCY, T. E. și GIEDROYC, V. , J. Inst. Petroleum **36**, 1950, p. 593.
10. FORSMAN, J. P. în „Organic Geochemistry", J. A. Berger ed., Pergamon Press, Oxford 1963, **5**, p. 148.
11. SAXBY, J. D., Chem. Geol. **6**, 1970, p. 173.
12. ROBINSON, W. E. în „Organic Geochemistry", G. Eglinton și M.T.J. Murphy ed., Pergamon Press, Oxford 1969, **6**, p. 181
13. LONG, G., NEGLIA, S. și FAVRETTO, L., Geochim. Cosmochim. Acta **32**, 1968, p. 647.
14. HALL, P. L., Clay Miner, **15**, 1980, p. 321.
15. CRĂCIUN, C. și MEGHEA, A., Clay Miner. **20**, 1985, p. 281.
16. MEGHEA, A. și PELEANU, I., Mine, Petrol și Gaze, **39**, nr. 8, 1988, p. 45.
17. DURAND, B., MARCHAND, A., AMIEL, J. și COMBAZ, A., „Advances in organic geochemistry" 1975, ENADIMSA, Madrid, 1977, p. 753.

Intrat în redacție: 16.III.1987

MIRCEA ŞTEFĂNESCU
VIOREL SASCA
GEORGE SAVII

Determinarea termogravimetrică a parametrilor cinetici ai reacţiei de reducere a oxidului de cupru cu hidrogen

C.Z.: 546.561—31:542.941.7:543.226

În lucrare este descrisă metoda termogravimetrică în regim izoterm pentru determinarea constantelor de viteză şi a energiilor de activare, aplicată la reducerea cu hidrogen a oxidului de cupru (II). Prelucrarea datelor experimentale se face cu ajutorul a două programe de calcul scrise în limbaj BASIC (pentru calculatorul TIM-S), respectiv FORTRAN 77 (pentru calculatorul CORAL 4030). Se trag concluzii privind condiţiile în care se obţin valori ale energiilor de activare identice cu cele acceptate în literatură, 13—14 kcal/mol pentru germinare naturală (12,8±0,3 kcal/mol valoare determinată), respectiv 17±1 kcal/mol pentru germinare artificială (16±1 kcal/mol valoare determinată).

The paper describes the thermogravimetrical method in isothermal system for the determination of the rate constants and of the activation energies, applied to the reduction of cupric oxide with hydrogen. The processing of the experimental data is done with the help of two calculation programmes in BASIC language (for the TIM-S computer) and in FORTRAN 77 (for the CORAL 4030 computer), respectively. Conclusions have been drawn regarding the conditions of obtaining the values of activating energies which prove to be identical to those mentioned in the technical literature that is 13—14 kcal/mol for natural germination (12.8±0.3 kcal/mol of determined value), 17±1 kcal/mol for artificial germination (16±1 kcal/mol of determined value) respectively.

В работе описан термогравиметрический метод в изотермическом режиме для определения постоянных скорости и энергий активации, примененный к восстановлению окиси меди водородом. Обработка экспериментальных данных производится при помощи двух программ, на языке BASIC (для ЭВМ TIM-S) и соответственно FORTRAN 77 (для ЭВМ CORAL 4030). Сделаны выводы относительно условий, при которых получают значения энергий активации, идентичные с принятыми в литературе, 13—14 Ккал/моль для естественного зародышеобразования (определено 12,8±0,3 Ккал/моль) и соответственно 17±1 Ккал/моль для искусственного зародышеобразования (определено 16 ± 1 Ккал/моль).

Parametrii cinetici ai reacţiei de reducere cu hidrogen pot constitui un mijloc de apreciere a reactivităţii şi în cazul unor sisteme oxidice implicate în reacţii de tipul:

$$(\text{solid})_1 + (\text{gaz})_1 \rightarrow (\text{solid})_2 + (\text{gaz})_2$$

oferind informaţii utile pentru cataliza eterogenă şi obţinerea unor metale din oxizii lor [1—5].

Determinarea parametrilor cinetici reali pentru reacţii eterogene ridică probleme deosebite datorită complexităţii proceselor şi suprapunerii acestora [6, 7]. Pentru eliminarea influenţei perturbatoare a procesului de formare a suprafeţelor de reacţie, a proceselor de transfer de masă şi termic s-au studiat şi s-au stabilit: metoda de evaluare a parametrilor cinetici, modul de pregătire a probelor şi de efectuare a determinărilor cinetice.

Reducerea oxidului de cupru cu hidrogen poate fi considerată o reacţie-test, care permite verificarea metodei de lucru în condiţii dificile, datorită exotermicităţii reacţiei ($\Delta H^0_{500} = -21{,}4$ kcal/mol), şi compararea rezultatelor cu cele publicate în lucrări de referinţă în acest domeniu [7—9].

Metoda termogravimetrică aplicată în această lucrare prezintă avantaje de ordin experimental:

— cantitate mică de probă utilizată;

— posibilitatea de lucru în sistem deschis (cînd reactantul gazos nereacţionat şi produşii de reacţie sînt evacuaţi în atmosferă).

Metoda de lucru în sistem deschis îmbunătăţeşte transferul de masă, prin menţinerea constantă a presiunii parţiale a reactantului gazos pe toată durata

Chim. MIRCEA ŞTEFĂNESCU, Institutul Politehnic — Timişoara. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Ing. VIOREL SASCA, Centrul de Chimie — Timişoara.
Dr. ing. GEORGE SAVII, Institutul Politehnic — Timişoara. Facultatea de Mecanică.

determinării şi elimină aparatura utilizată la separarea produşilor de reacţie şi recircularea reactantului neconsumat, necesară la instalaţiile care lucrează în sistem închis.

I. Consideraţii teoretice asupra evaluării parametrilor cinetici din datele experimentale

În urma determinărilor experimentale se obţin diagrame care prezintă pierderea de masă în timp.

Pentru prelucrarea numărului mare de determinări experimentale s-a considerat utilă elaborarea unui program pentru calculator, care să permită citirea curbelor experimentale, prelucrarea acestora şi trasarea curbelor prelucrate în coordonatele grad de transformare — timp, calculul constantelor de viteză şi al energiilor de activare aparente. Programul a fost scris în limbaj BASIC pentru un calculator din seria TIM-S (sau orice calculator compatibil cu SPECTRUM) şi a fost denumit „PRELIN". Organigrama programului este dată în figura 1.

Calculele pornesc de la analiza curbelor de tip sigmoidal (fig. 2), obţinute în urma prelucrării curbelor experimentale. Se menţionează că în lucrare sînt prezentate şi utilizate numai curbe de acest fel. Se consideră că porţiunea de curbă corespunzătoare unui grad de transformare cuprins între 0,2 şi 0,4 (domeniu în care reacţia se desfăşoară cu viteză

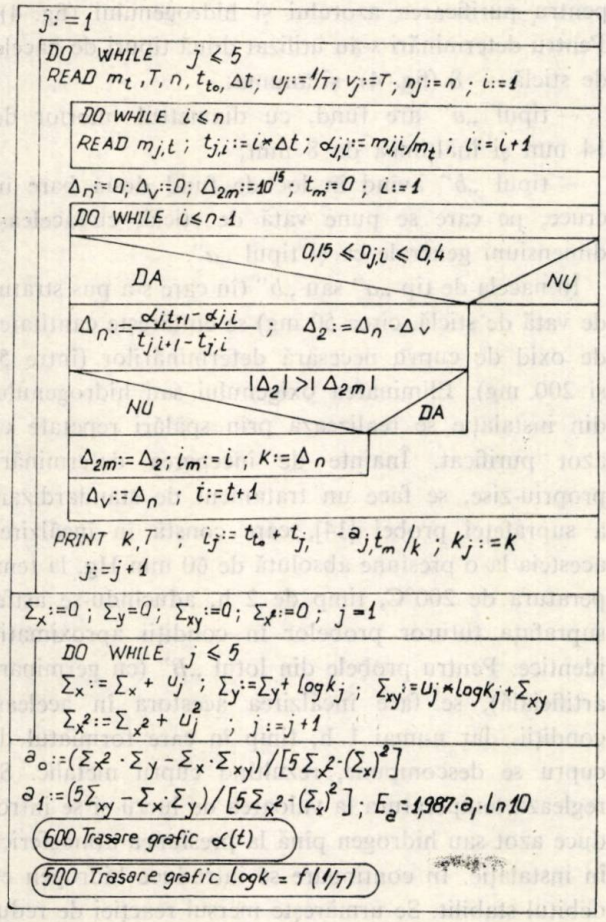


Fig. 1. Organigrama programului de calcul PRELIN.

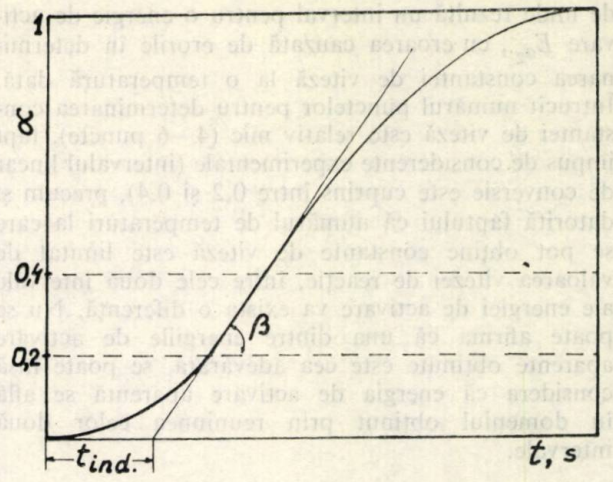


Fig. 2. Curbă de tip sigmoidal.

aproximativ constantă) este lineară şi este descrisă de relaţia [2, 5, 7]:

$$\alpha = k_e(t - t_i) \qquad (1)$$

unde:

α este gradul de transformare, $\alpha = \frac{\text{moli CuO redus}}{\text{moli CuO iniţial}}$;

k_e — constanta de viteză aparentă, s^{-1};

t — timpul la care se calculează gradul de transformare.

Calculatorul, pe baza programului de calcul, stabileşte porţiunea lineară şi calculează constanta de viteză aparentă pe acest domeniu.

Pentru calcularea energiei de activare se pleacă de la forma logaritmică a ecuaţiei lui Arrhenius [10]:

$$\log k_e = \log A - \frac{1}{2{,}303}\frac{E_a}{RT} \qquad (2)$$

Pentru evaluarea energiei de activare s-au utilizat cîte 4—5 perechi de valori $\log k_e - 1/T$, corespondente unor determinări experimentale efectuate în aceleaşi condiţii, însă la temperaturi diferite (circa 10° diferenţă între două determinări). Pe baza programului de calcul este trasată dreapta corespunzătoare relaţiei (2), utilizînd analiza de regresie lineară simplă şi se calculează energia de activare (notată cu E_a).

Evaluarea parametrilor statistici (s — abaterea medie pătratică şi r — coeficientul de corelaţie) ai ecuaţiilor de regresie utilizate în stabilirea energiilor de activare aparente s-a efectuat cu ajutorul unui program de regresie multilineară CORELIN scris în FORTRAN-77 şi rulat pe un calculator CORAL-4030 [11, 12]. Programul este astfel conceput încît se consideră că numai variabilele independente x_i sînt afectate de erori. În cazul de faţă, atît măsurarea temperaturii, cît şi determinarea constantei de viteză sînt afectate de erori. Din aceste motive, s-au efectuat cu aceleaşi perechi de date ($\log k_e$, $1/T$), obţinute cu ajutorul programului PRELIN, două seturi de regresii: una în care $y = \log k_e$ şi $x = 1/T$, rezultînd un interval pentru energia de activare E_{a_1}, în care eroarea este dată de erorile la măsurarea temperaturii, şi o a doua, în care $y = \frac{1}{T}$ şi $x = \log. k_e$,

de unde rezultă un interval pentru o energie de activare E_{a_2}, cu eroarea cauzată de erorile în determinarea constantei de viteză la o temperatură dată. Întrucît numărul punctelor pentru determinarea constantei de viteză este relativ mic (4—6 puncte), fapt impus de considerente experimentale (intervalul linear de conversie este cuprins între 0,2 şi 0,4), precum şi datorită faptului că numărul de temperaturi la care se pot obţine constante de viteză este limitat de valoarea vitezei de reacţie, între cele două intervale ale energiei de activare va exista o diferenţă. Nu se poate afirma că una dintre energiile de activare aparente obţinute este cea adevărată, se poate însă considera că energia de activare aparentă se află în domeniul obţinut prin reuniunea celor două intervale.

II. Partea experimentală

1. Pregătirea probelor de oxid de cupru

La pregătirea probelor s-a urmărit ca acestea să corespundă cerinţelor determinărilor cinetice [6, 7].

Oxidul de cupru a fost obţinut prin descompunerea termică a carbonatului bazic de cupru la temperatura de 350°C, timp de 2 h. Pentru eliminarea porozităţii, oxidul de cupru a fost tratat termic la 900°C, timp de 3 h. S-a selectat fracţiunea de granule cu diametrul cuprins între 1 şi 24 μ, care a fost împărţită în două loturi *A* şi *B*. Lotul *A* a fost utilizat sub această formă, iar lotul *B* a fost supus unui tratament pentru germinarea artificială. La lotul *B* s-a adăugat o soluţie de acid formic 10% pentru reducerea a circa 10% din oxidul de cupru la cupru metalic. Lotul *B* a fost apoi încălzit în etuvă la 120°C, timp de 15 min, pentru uscare, după care a fost mojarat. Descompunerea formiatului de cupru din probe s-a făcut direct în instalaţie, în vid.

Verificarea încadrării probelor în limitele impuse de determinările cinetice a fost realizată prin:

— analiză difractometrică (cu un aparat DRON-20 cu anticatod de Fe), din care se constată numai prezenţa oxidului de cupru (II) bine cristalizat;

— microscopie electronică (cu un aparat JEOL-JX-50A), prin care se pune în evidenţă forma aproximativ sferică a granulelor şi că peste 80% din ele au diametrul cuprins între 1 şi 10 μ (fig. 3);

— analiza granulometrică (cu un aparat GILAS-GRANULOMETER 715) (tabelul 1), care a confirmat rezultatele obţinute prin microscopie electronică;

— determinarea suprafeţei specifice (cu un aparat SORPTOMATIC CARLO-ERBA seria 1800), obţinîndu-se o suprafaţă specifică sub 1 m²/g, în concordanţă cu datele din literatură [6, 13], şi care atestă lipsa porozităţii granulelor.

2. Descrierea instalaţiei şi modul de lucru

Instalaţia pe care s-au efectuat determinările constă dintr-o termobalanţă Ugine-Eyraud, aparatură pentru măsurarea şi reglarea temperaturii şi a debitelor de

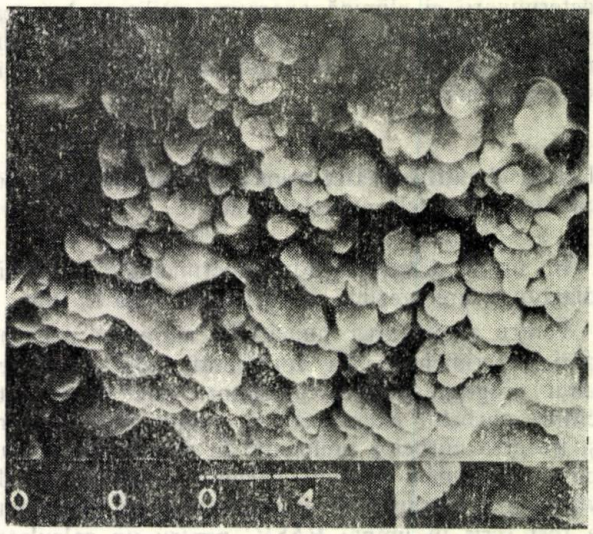


Fig. 3. Suprafaţa CuO, lot A (mărire de 3000 de ori)

Tabelul 1

REPARTIŢIA GRANULOMETRICĂ A OXIDULUI DE CUPRU, LOT A

Proba	μ	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0	6,0	8,0	12,0	16,0	24,0
CuO, lot A	%	10	10	10	10	15	15	**20**	5	5	—

gaze, pompă de vid, manometru, utilaje şi aparate pentru purificarea azotului şi hidrogenului (fig. 4). Pentru determinări s-au utilizat două tipuri de nacele de sticlă — 8 (fig. 4), şi anume:

— tipul „*a*" are fund, cu diametrul interior de 14 mm şi înălţimea de 8 mm;

— tipul „*b*" avînd în loc de fund două bare în cruce, pe care se pune vată de sticlă, cu aceleaşi dimensiuni generale ca şi tipul „*a*".

În nacela de tip „*a*" sau „*b*" (în care s-a pus stratul de vată de sticlă, circa 50 mg) se cîntăreşte cantitatea de oxid de cupru necesară determinărilor (între 50 şi 200 mg). Eliminarea oxigenului sau hidrogenului din instalaţie se realizează prin spălări repetate cu azot purificat. Înainte de începerea determinării propriu-zise, se face un tratament de standardizare a suprafeţei probei [14], care constă în încălzirea acesteia la o presiune absolută de 60 mm Hg, la temperatura de 200°C, timp de 2 h, aducîndu-se astfel suprafaţa tuturor probelor în condiţii aproximativ identice. Pentru probele din lotul „*B*" (cu germinare artificială), se face încălzirea acestora în aceleaşi condiţii, dar numai 1 h, timp în care formiatul de cupru se descompune, rezultînd cupru metalic. Se reglează temperatura la valoarea de lucru şi se introduce azot sau hidrogen pînă la presiunea atmosferică în instalaţie. În continuare se introduce hidrogen cu debitul stabilit. Se urmăreşte mersul reacţiei de reducere prin înregistrarea variaţiei de masă în timp.

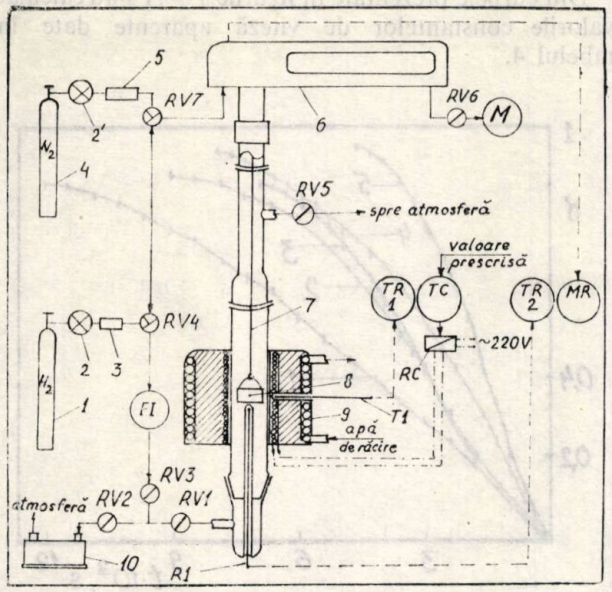


Fig. 4. Instalaţia experimentală:

1 — butelie cu hidrogen comprimat; *2,2'* — reductoare de presiune pentru hidrogen, respectiv azot; *3* — vas cu silicagel; *4* — butelie cu azot comprimat; *5* — coloană umplută cu span de cupru încălzită cu un cuptor electric; *6* — termobalanţă Ugine-Eyraud; *7* — fir de platină; *8* — nacelă de sticlă; *9* — cuptor electric; *10* — pompă de vid; *RV1 ÷ RV7* — robineţi de sticlă; *T1* — termocuplu de Pt/Pt-Rh; *R1* — termorezistenţă de platină; *TR1, TR2* — înregistratoare de temperatură; *TC* — regulator de temperatură; *RC* — releu de comandă; *MR* — înregistrator pentru variaţia de masă; *FI* — microdebitmetru cu capilară; *M* — manometru

3. Rezultate experimentale şi stabilirea condiţiilor de lucru

Obţinerea unor valori reale ale parametrilor cinetici necesită separarea procesului de reducere de procesele de transfer de masă şi termic, de procesele de formare şi creştere a interfeţei de reacţie. În acest scop au fost efectuate şapte serii de determinări experimentale, pe baza cărora s-au stabilit: debitul de hidrogen, cantitatea de probă, forma şi dimensiunile nacelei, modul de introducere a hidrogenului şi modul de realizare a unor suprafeţe iniţiale egale la toate temperaturile de lucru.

Prima serie de determinări experimentale (fig. 5) s-a efectuat pentru stabilirea debitului de hidrogen, în următoarele condiţii: 100 mg probă în nacela de tip „*a*", introducere de azot după standardizarea suprafeţei, temperatura de lucru 473 K. Pentru efectuarea determinărilor ulterioare se stabileşte un debit de hidrogen de 5,5 cm³/s.

Seria a doua de determinări, efectuată în condiţiile indicate (fig. 6), prezintă influenţa masei probei asupra formei curbelor $\alpha = f(t)$.

Condiţiile în care au fost efectuate celelalte serii de determinări experimentale sînt date în tabelul 2. Curbele $\alpha = f(t)$ corespondente determinărilor din seriile 3÷7 sînt date în figurile: 7 (seria 3), 8 (seria 4), 9 (seria 5), 10 (seria 6) şi 11 (seria 7).

III. Interpretarea rezultatelor

Evaluarea constantelor de viteză aferente curbelor din figura 5 a condus la valorile indicate în tabelul 3. Din datele conţinute în tabelul 3, se observă că,

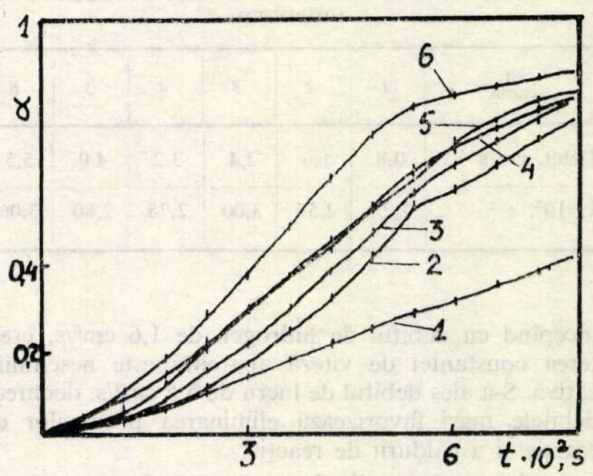


Fig. 5. Curbele $\alpha = f(t)$ la valori diferite ale debitului de hidrogen, seria 1 de determinări:
1— 0,8 cm³/2; *2*— 1,6 cm³/s; *3*— 2,4 cm³/s; *4*— 3,2 cm³/s; *5*— 4,0 cm³/s; *6*— 5,5 cm³/s.

Tabelul 2

CONDIŢIILE DE EFECTUARE A DETERMINĂRILOR EXPERIMENTALE

Seria de determinări	Tipul de germinare	Standardizarea suprafeţei	Realizare pres. atm. în instalaţie	Tipul nacelei	Masa probei, mg	Domeniul temp. de lucru, K
3	naturală	în vid, $P = 60$ mm Hg $T = 473$ K; 2 h	cu azot	„*a*"	100	434÷467
4	naturală	în vid, $P = 60$ mm Hg $T = 473$ K; 2 h	cu azot	„*b*"	100	433÷473
5	naturală	în vid, $P = 60$ mm Hg $T = 473$ K; 2 h	cu hidrogen	„*b*"	100	435÷471
6	naturală	în vid, $P = 60$ mm Hg $T = 473$ K; 2 h	cu hidrogen	„*b*"	50	438÷473
7	artificială	în vid, $P = 60$ mm Hg $T = 473$ K; 1 h	cu hidrogen	„*b*"	50	405÷442

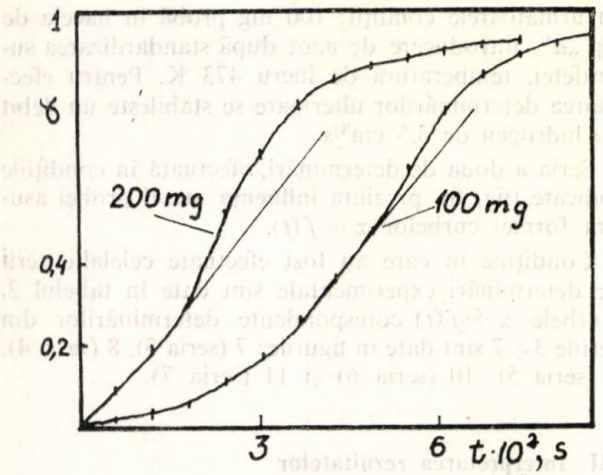


Fig. 6. Curbele $\alpha = f(t)$ la cantităţi diferite de probă, seria 2 de determinări.

Tabelul 3

DEPENDENŢA CONSTANTELOR DE VITEZĂ DE DEBITUL DE HIDROGEN

Nr. curbă	1	2	3	4	5	6
Debit, cm^3s^{-1}	0,8	1,6	2,4	3,2	4,0	5,5
$k_e \cdot 10^3$, s^{-1}	1,24	2,57	3,00	2,78	2,80	3,06

începînd cu debitul de hidrogen de 1,6 cm^3/s, creşterea constantei de viteză aparentă este nesemnificativă. S-a ales debitul de lucru de 5,5 cm^3/s, deoarece debitele mari favorizează eliminarea produşilor de reacţie şi a căldurii de reacţie.

Analiza curbelor din figura 6 arată că pentru cantitatea de probă de 100 mg, domeniul de linearitate este mai mare, ceea ce duce la valori mai sigure pentru constanta de viteză aparentă.

Din curbele prezentate în figurile 7÷11 s-au calculat valorile constantelor de viteză aparente date în tabelul 4.

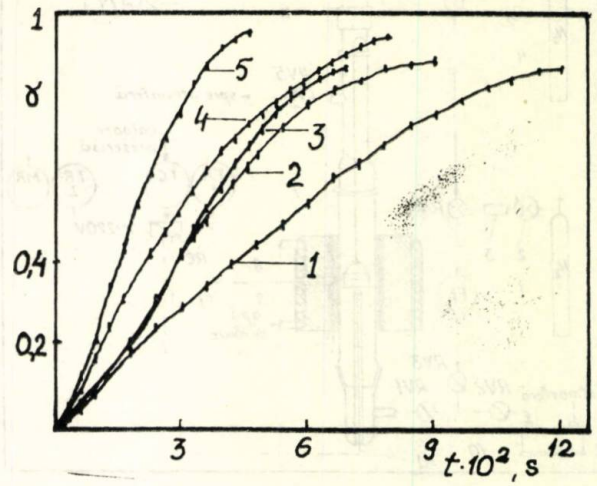


Fig. 8. Curbele $\alpha = f(t)$ corespondente seriei 4 de determinări.

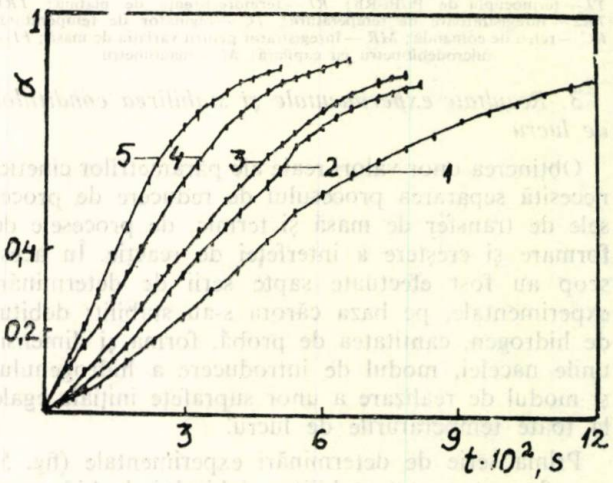


Fig. 9. Curbele $\alpha = f(t)$ corespondente seriei 5 de determinări,

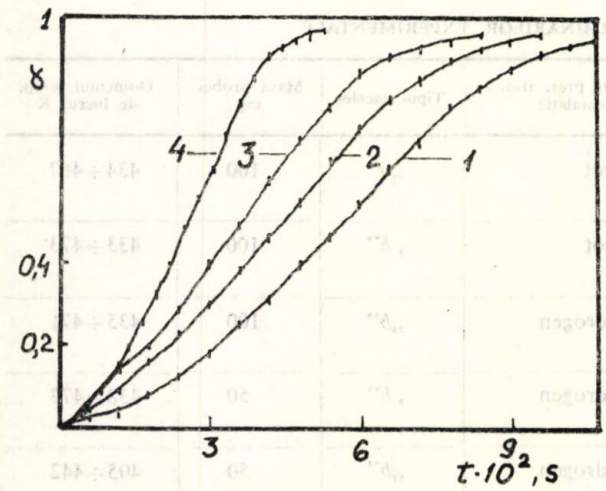


Fig. 7. Curbele $\alpha = f(t)$ corespondente seriei 3 de determinări.

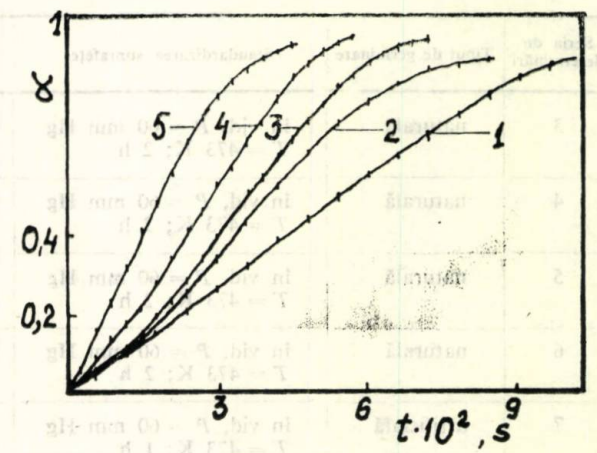


Fig. 10. Curbele $\alpha = f(t)$ corespondente seriei 6 de determinări.

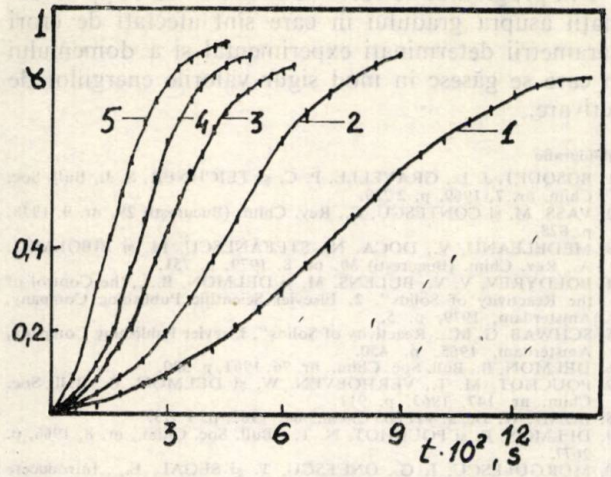


Fig. 11. Curbele $\alpha = f(t)$ corespondente seriei 7 de determinări.

Tabelul 4

VARIAȚIA CONSTANTELOR DE VITEZĂ ȘI A TIMPILOR DE INDUCȚIE ÎN FUNCȚIE DE CONDIȚIILE DE LUCRU

Seria de determinări	Parametri cinetici	Număr de ordine curbe $\alpha = f(t)$				
		1	2	3	4	5
3	T, K	434	444	454	467	—
	$k_e \cdot 10^3$, s^{-1}	1,00	1,33	1,82	2,16	—
	t_{ind}, min	40	29	19	17	—
4	T, K	433	444	453	462	473
	$k_e \cdot 10^3$, s^{-1}	0,89	1,72	2,21	2,06	3,37
	t_{ind}, min	68	63	40	35	33
5	T, K	435	445	454	461	471
	$k_e \cdot 10^3$, s^{-1}	0,95	1,49	1,64	2,01	2,77
	t_{ind}, min	52	40	36	30	18
6	T, K	438	448	455	464	473
	$k_e \cdot 10^3$, s^{-1}	0,96	1,41	1,72	2,09	3,02
	t_{ind}, min	68	55	45	33	22
7	T, K	405	415	426	434	442
	$k_e \cdot 10^3$, s^{-1}	0,83	1,69	2,68	3,11	4,14
	t_{ind}, min	40	28	24	20	7

Valorile energiilor de activare pentru perechile de valori k_e, T din tabelul 4, obținute cu ajutorul celor două programe de calcul, sînt date în tabelul 5.

Pentru seria de determinări 3, valoarea mai mică a energiei de activare aparentă se datorează influenței limitative a difuziunii, care a fost eliminată prin înlocuirea nacelei de tip „*a*" cu nacela de tip „*b*", obținîndu-se pentru seria de determinări 4, o valoare mai mare a energiei de activare, în concordanță cu presupunerile făcute de autori.

Timpii de inducție mari la seria de determinări 4 și coeficientul de corelare mic (0,942) au condus la modificarea modului de lucru, prin introducerea de hidrogen în loc de azot la realizarea presiunii atmosferice în instalație. S-a observat un efect pozitiv prin creșterea coeficientului de corelare de la 0,942 la 0,985 (tabelul 5) și scăderea timpilor de inducție (tabelul 4).

Pentru verificarea eliminării gradienților termici și de concentrație s-a efectuat seria 6 de determinări experimentale, cu o cantitate mai mică de probă (50 mg), restul condițiilor menținîndu-se aceleași ca la seria 5. S-a obținut un coeficient de corelare mai bun, de 0,995, față de 0,985, ceea ce se explică prin dispunerea mai uniformă a probei și diminuare gradienților de concentrație și termic.

Lucrînd în condiții de germinare naturală, nu se reușește formarea de suprafețe de reacție egale la toate temperaturile de lucru. Conform datelor de literatură [7], s-a aplicat germinarea artificială, procedeu prin care se realizează suprafețe de reacție inițiale egale. În acest caz (seria de determinări 7), energia de activare obținută a fost sensibil mai mare (tabelul 5), iar timpii de inducție mai mici (tabelul 4).

IV. Concluzii

Metoda termogravimetrică de determinare a parametrilor cinetici, descrisă în această lucrare, este simplă, de precizie ridicată și asigură o reproductibilitate bună a determinărilor.

S-au stabilit modul de pregătire a probelor și condițiile de efectuare a determinărilor cinetice, care duc la eliminarea surselor de erori proprii reacțiilor de tipul solid-gaz, obținîndu-se valori ale energiilor de activare aparente practic identice cu cele indicate în literatură (tabelele 5 și 6).

Tabelul 5

COMPARAȚIE ÎNTRE VALORILE ENERGIEI DE ACTIVARE EVALUATE FĂRĂ/CU PRELUCRARE STATISTICĂ

Seria de determinări	Tip germinare	Domeniul temp. de lucru, K	Energii de activare, kcal·mol^{-1}				Coeficient de corelare pentru E_{a_1}, E_{a_2}
			E_a	E_{a_1}	E_{a_2}	domeniul de valori probabile	
3	naturală	434÷467	9,7	9,6±0,1	9,8±0,0	9,7±0,2	0,986
4	naturală	433÷473	12,0	12,1±0,1	13,5±0,9	13,0±1,0	0,942
5	naturală	435÷471	11,4	11,2±0,1	11,7±0,3	11,5±0,5	0,985
6	naturală	438÷473	12,9	12,6±0,1	13,0±0,2	12,8±0,3	0,995
7	artificială	405÷442	14,9	14,8±0,2	16,3±0,9	16,0±1,0	0,980

Tabelul 6

VALORILE ENERGIILOR DE ACTIVARE DATE ÎN LITERATURĂ

Tip germinare	Domeniul temp. de lucru, K	Energia de activare, kcal. mol^{-1}	Lucrare bibliografică
Naturală	416÷455	14±1	[7]
Naturală	400÷454	13,5±1,2	[8]
Artificială	401÷433	17±1	[7]

Utilizarea germinării artificiale a probelor a permis obținerea valorii energiei de activare reală de 16±1 kcal/mol [7].

Testarea metodei pe reacția de reducere a oxidului de cupru, este o garanție că rezultatele ce se vor obține pe reacțiile de reducere a altor oxizi simpli sau micști, nu vor fi afectate de erori cauzate de gradienții de concentrație și termici.

Programul de calcul elaborat permite obținerea rapidă a parametrilor cinetici, reducerea erorilor la prelucrarea curbelor experimentale și la stabilirea domeniului de linearitate a curbelor $\alpha = f(t)$.

Din programul de calcul CORELIN se obțin informații asupra gradului în care sînt afectați de erori parametrii determinați experimental și a domeniului în care se găsesc în mod sigur valorile energiilor de activare.

Bibliografie

1. BOSQUET, J. L., GRAVELLE, P. C. și TEICHNER, S. J., *Bull. Soc. Chim.* nr. 7, 1969, p. 2 229.
2. VASS, M. și CONȚESCU, C., Rev. Chim. (București) **29**, nr. 9, 1978, p. 828.
3. MEDELEANU, V., DOCA, N., ȘTEFĂNESCU, M. și BIBOLARU, A., Rev. Chim. (București) 30, nr. 8, 1979, p. 751.
4. BOLDYREV, V. V., BULENS, M. și DELMON, B., „The Control of the Reactivity of Solids", **2**, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1979, p. 5.
5. SCHWAB, G. M., „Reactivity of Solids", Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1965, p. 450.
6. DELMON, B., Bull. Soc. Chim., nr. 76, 1961, p. 590.
7. POUCHOT, M. T., VERHOEVEN, W. și DELMON, B., Bull. Soc. Chim. nr. 147, 1963, p. 911.
8. BOND, W. D., J. PHYS. Chem., **66**, 1962, p. 1 573.
9. DELMON, B. și POUCHOT, N. T., Bull. Soc. Chim., nr. 8, 1966, p. 2677.
10. MURGULESCU, I. G., ONCESCU, T. și SEGAL, E., „Introducere în chimia fizică", **II**, 2, Ed. Academiei R.S.R., București, 1981, p. 106.
11. TIRON, M., „Teoria erorilor de măsurare și metoda celor mai mici pătrate", Ed. Tehnică, București, 1972, p. 99.
12. GHEORGHIU, M. și FILIP, P. „Aplicațiile calculatoarelor în chimie", Ed. Științifică, București, 1973, p. 85.
13. CHARCOSSET, H., FRETY, R., SOLDAT, A. și TRAMBOUZE, Y., J. Catalysis, nr. 22, 1971, p. 204.
14. BORESKOV, G., „Kataliz", Novosibirsk, 1971, p. 91.

Intrat în redacție: 23.IV.1988

brevete

PROCEDEU DE OBȚINERE A DEZGLUCOHELEBRINEI

Brevet R.S.R. nr. 93705

Invenția se referă la un procedeu de obținere a dezglucohelebrinei substanță utilizată în industria medicamentului.

Conform procedeului descris la 50 de volume soluție apoasă 0,10% de helebrină, adusă la 50°C și $pH = 5,6-6$, se adaugă 5 volume extract enzimatic obținut din *Helix pomatia*. Se lasă 5 zile la 50°C după care se adaugă acetonă rece pînă la obținerea unei concentrații de 30% în acetonă, se filtrează, se adaugă iar acetona pînă la obținerea concentrației de 90%, se lasă în repaus, se filtrează, se îndepărtează acetona prin distilare în vid, se liofilizează prin metode cunoscute după care se purifică prin cristalizare din metanol 60%.

Procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje:

— se obține o substanță pură și cu toxicitate mai mică decît helebrina;

— este simplu și ușor de realizat la scară industrială.

Dosar nr. 121724
Data înregistrării: 04.01.86
Data publicării: 29.02.88
Int. Cl⁴.: A61K 35/78

Solicitant: Centrul de Chimie, Timișoara
Titular: Întreprinderea de Medicamente „Biofarm", București

REACTOR FOTOCHIMIC

Brevet R.S.R. nr. 93292

Reactorul fotochimic conform invenției este constituit dintr-un corp metalic, cilindric închis la capete, cu un raport înălțime: diametru de 5:7,5, avînd fixat un conductor de lumină, constituit dintr-un fascicul de fibre optice, prevăzut la capătul opus cu un captator de lumină dotat cu lentile convergente. Raportul dintre diametrul fasciculului de fibre optice și diametrul interior al reactorului fiind de 3—5.

Reactorul fotochimic, conform invenției prezintă următoarele avantaje:

— are rezistență mecanică superioară reactoarelor fotochimice cu pereți din materiale transparente, utilizate pînă în prezent;

— nu necesită sistem de răcire a masei de reacție;

— se poate utiliza radiația solară la intensitatea maximă, tot timpul zilei, datorită posibilității deplasării sistemului de captare.

Dosar nr. 120285
Data înregistrării: 03.10.85
Data publicării: 31.12.87

Int. Cl.⁴: BOLJ 19/12
Titular: Institutul de Cercetări Chimice, Institutul de Energetică Chimică și Biochimică, București

STELIAN PETRESCU
CONSTANTIN CALISTRU

Cercetarea procesului de dizolvare a clorurii de potasiu în soluție de sulfat de amoniu

I. Cercetarea echilibrului

C.Z.: 661.424.6:66.061.1

În lucrare se prezintă studiul echilibrului procesului de dizolvare a clorurii de potasiu în soluție de sulfat de amoniu, la temperatura de 25°C și presiunea atmosferică. Rezultatele acestui studiu au permis stabilirea compoziției soluției la echilibru și, totodată, evaluarea coeficientului teoretic de consum al clorurii de potasiu.

The paper deals with the study of the equilibrium of the potassium chloride dissolution process in ammonium sulphate, at a temperature of 25° C and at atmospheric pressure. The results of this study have made possible the determination of the solution composition in equilibrium state and the valuation of the theoretical consumption of the potassium chloride.

В работе представлено изучение равновесия процесса растворения хлорида калия в растворе сульфата аммония, при температуре 25° Ц и атмосферном давлении. Результаты этого изучения позволили установить состав раствора при состоянии равновесия и вместе с тем оценить теоретический коэффициент расхода хлорида калия.

În cadrul unor lucrări anterioare [1, 2], s-a propus o tehnologie de obținere a sulfatului de potasiu prin intermediul singenitului, care utilizează ca materii prime soluție de sulfat de amoniu rezultată la fabricarea caprolactamei, clorură de potasiu și fosfoghips, produs secundar al industriei acidului fosforic. Conform tehnologiei menționate, procesul de dizolvare a KCl reprezintă un proces component de bază. Ca urmare, în continuare se abordează cercetarea de inginerie chimică a procesului component, dizolvarea KCl.

Cercetarea procesului de dizolvare a clorurii de potasiu în soluție de sulfat de amoniu presupune, într-o primă etapă, studiul echilibrului procesului, în scopul evidențierii posibilităților maxime ale acestuia.

În continuare, utilizînd metoda echilibrului de fază în sisteme cu reacții chimice [3—7], s-a făcut o analiză amplă a desfășurării procesului de dizolvare a clorurii de potasiu în soluție de sulfat de amoniu, la echilibru, stabilindu-se compoziția de echilibru a soluției rezultate.

Metoda de calcul al echilibrului

Procesul component de dizolvare a KCl, neglijînd prezența impurităților, poate fi redat prin ecuația caracteristică:

$$[(NH_4)_2SO_4 + H_2O]_l + [KCl]_s \longrightarrow [K^+ + NH_4^+ + Cl^- + SO_4^{2-} + H_2O]_l \quad (1)$$

În acest sistem, prin urmare, nu are loc separarea fazei noi, ci numai trecerea KCl în faza lichidă, urmată de un schimb ionic în soluție.

Din punctul de vedere al ingineriei chimice, echilibrul procesului de dizolvare a clorurii de potasiu în soluție de sulfat de amoniu se caracterizează ca echilibru al procesului de dublu schimb, în care este implicată reacția:

$$2KCl + (NH_4)_2SO_4 \rightleftarrows K_2SO_4 + 2NH_4Cl \quad (2)$$

Pentru calculul echilibrului procesului de dizolvare a clorurii de potasiu în soluție de sulfat de amoniu, s-a făcut apel la datele de echilibru lichid-solid pentru procesul de dublu schimb $K^+, NH_4^+ \| Cl^-, SO_4^{2-}, H_2O$, date existente în literatură [8, 9], numai pentru $t = 25°C$ și $p = 1$ atm.

În aceste condiții, utilizînd metoda echilibrului de fază în sisteme cu reacții chimice — varianta de calcul grafică, s-a determinat compoziția soluției finale la echilibru, la $t = 25°C$ și $p = 1$ atm, compoziție care este exprimată în fracții molare ionice.

Metoda de calcul este redată grafic în figura 1.

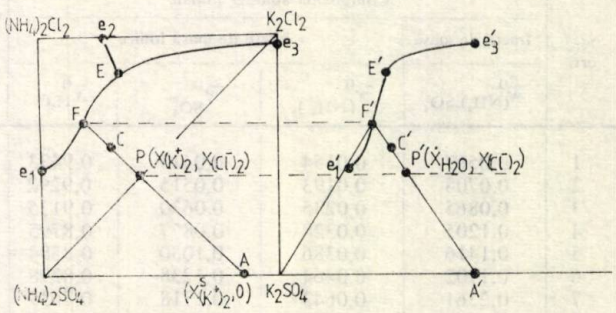


Fig. 1. Exemplificarea metodei grafice de calcul al echilibrului.

Dr. ing. STELIAN PETRESCU și prof. ing. CONSTANTIN CALISTRU, Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Punctele P și P' sînt de coordonate ($X_{(K^+)_2}$, $X_{(Cl^-)_2}$), respectiv ($\dot{X}_{H_2O}$, $X_{(Cl^-_2)}$) și reprezintă compoziția la echilibru a soluției finale, Efectuînd calculele pentru mai multe conode AC, s-au obținut valori pentru mărimile $X_{(K^+)_2}$ și $\dot{X}_{H_2O}$.

Rezultate și discuții

Datele de echilibru rezultate prin calcul, respectiv compoziția soluției la echilibru, exprimată în fracții molare ionice, este redată în tabelul 1, în funcție de

Tabelul 1

COMPOZIȚIA DE ECHILIBRU A SOLUȚIEI ÎN FRACȚII MOLARE IONICE

Nr. crt.	Compoziția soluției inițiale			Compoziția soluției la echilibru		
	fracții de masă	fracții molare ionice		fracții molare ionice		
	$\overline{X}^0_{(NH_4)_2SO_4}$	$X^0_{(NH_4^+)_2}$	$\dot{X}^0_{H_2O}$	$X_{(K^+)_2}$	$X_{(Cl^-)_2}$	$\dot{X}_{H_2O}$
1	0,0567	1	122,00	0,723	0,723	33,8
2	0,0708	1	96,24	0,605	0,605	38,0
3	0,0865	1	77,24	0,517	0,517	37,4
4	0,1205	1	53,52	0,391	0,391	32,6
5	0,1416	1	44,45	0,379	0,379	27,6
6	0,1702	1	35,75	0,323	0,323	24,2
7	0,2361	1	23,72	0,254	0,254	17,7
8	0,3793	1	12,00	0,0918	0,0918	10,9

compoziția soluției inițiale de sulfat de amoniu. Compoziția soluției inițiale de sulfat de amoniu s-a exprimat prin intermediul fracției de masă a sulfatului de amoniu ($\overline{X}^0_{(NH_4^+)_2SO_4}$), a fracției de masă a ionului amoniu ($\overline{X}^0_{(NH_4^+)_2}$) sau a fracției molare a ionului amoniu și a numărului apei ($X^0_{(NH_4^+)_2}$, $\dot{X}^0_{H_2O}$). Concentrațiile $\overline{X}^0_{(NH_4)_2SO_4}$ și $\dot{X}^0_{H_2O}$ s-au calculat pe baza relațiilor:

$$\overline{X}^0_{(NH_4)_2SO_4} = \frac{132\,(1 - X_{(K^+)_2})}{132\,(1 - X_{(K^+)_2}) + 18 \cdot \dot{X}_{H_2O}} \tag{3}$$

$$\dot{X}^0_{H_2O} = \frac{132}{18} \cdot \frac{1 - \overline{X}^0_{(NH_4)_2SO_4}}{\overline{X}^0_{(NH_4)_2SO_4}} \tag{4}$$

în funcție de datele de echilibru prelucrate din diagrama de calcul, date care sînt exprimate în fracții molare ionice.

Prin intermediul mărimilor determinate pe baza diagramei de calcul, s-a calculat corespunzător compoziția fazei lichide finale, exprimată în fracții de masă ionice, cu relațiile:

$$\overline{X}_{(K^+)_2} = \frac{78 \cdot X_{(K^+)_2}}{132 + 17 \cdot X_{(K^+)_2} + 18 \cdot \dot{X}_{H_2O}} \tag{5}$$

$$\overline{X}_{(NH_4^+)_2} = \frac{36\,(1 - X_{(K^+)_2})}{132 + 17 \cdot X_{(K^+)_2} + 18 \cdot \dot{X}_{H_2O}} \tag{6}$$

$$\overline{X}_{(Cl^-)_2} = \frac{71 \cdot X_{(K^+)_2}}{132 + 17 \cdot X_{(K^+)_2} + 18 \cdot \dot{X}_{H_2O}} \tag{7}$$

$$\overline{X}_{(SO_4^{2-})} = \frac{96(1 - X_{(K^+)_2})}{132 + 17 \cdot X_{(K^+)_2} + 18 \cdot \dot{X}_{H_2O}} \tag{8}$$

În tabelul 2, este redată compoziția chimică a soluției finale la echilibru, exprimată în fracții de masă ionice, pentru mai multe valori ale compoziției soluției inițiale de sulfat de amoniu. Compoziția chimică a soluției inițiale de sulfat de amoniu este exprimată în fracții de masă ionice.

În figura 2, se prezintă interdependența mărimilor $X_{(K^+)_2}$ și $\dot{X}_{H_2O}$. Din această diagramă se constată că, $X_{(K^+)_2}$ crește cu mărirea diluției soluției de sulfat de amoniu, creșterea fiind mai rapidă la diluții mai mici. Pentru $\dot{X}_{H_2O} > 40$, dependența $X_{(K^+)_2} - \dot{X}_{H_2O}$

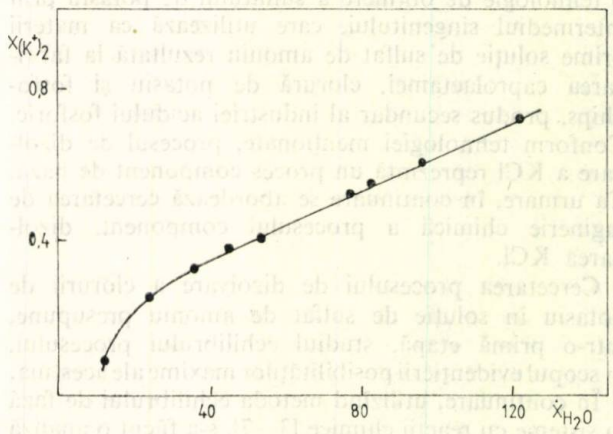


Fig. 2. Dependența $X_{(K^+)_2} - \dot{X}_{H_2O}$, $T = 25°C$.

Tabelul 2

COMPOZIȚIA DE ECHILIBRU A SOLUȚIEI ÎN FRACȚII DE MASĂ IONICE

Nr. crt.	Compoziția soluției inițiale				Compoziția soluției la echilibru				
	fracții de masă	fracții de masă ionice			fracții de masă ionice				
	$\overline{X}^0_{(NH_4)_2SO_4}$	$\overline{X}^0_{(NH_4^+)_2}$	$\overline{X}^0_{SO_4^{2-}}$	$\overline{X}^0_{H_2O}$	$\overline{X}_{(K^+)_2}$	$\overline{X}(NH_4^+)_2$	$\overline{X}_{(Cl^-)_2}$	$\overline{X}_{SO_4^{2-}}$	$\overline{X}_{H_2O}$
1	0,0567	0,0154	0,0413	0,9433	0,0740	0,0132	0,0681	0,0353	0,8085
2	0,0708	0,0193	0,0515	0,9292	0,0571	0,0172	0,0519	0,0458	0,8280
3	0,0865	0,0235	0,0630	0,9135	0,0495	0,0213	0,0450	0,0569	0,8273
4	0,1205	0,0328	0,0877	0,8795	0,0420	0,0302	0,0382	0,0805	0,8091
5	0,1416	0,0386	0,1030	0,8584	0,0465	0,0351	0,0423	0,0938	0,7823
6	0,1702	0,0464	0,1238	0,8298	0,0439	0,0425	0,0400	0,1134	0,7602
7	0,2361	0,0643	0,1718	0,7639	0,0435	0,0590	0,0396	0,1574	0,7005
8	0,3793	0,1034	0,2759	0,6207	0,0217	0,0991	0,0197	0,2643	0,5952

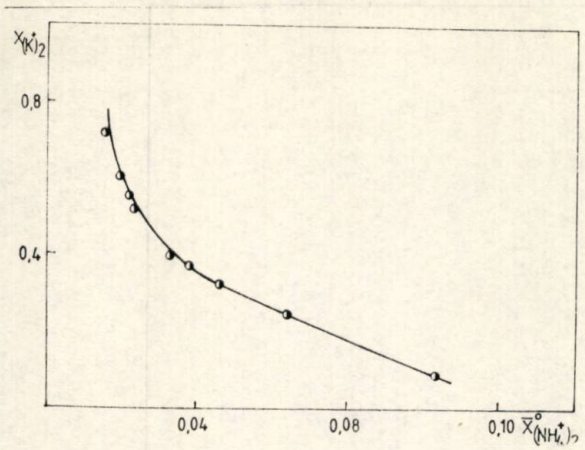


Fig. 3. Dependența $X_{(K^+)_2} - \overline{X}^0_{(NH_4^+)_2}$, $T = 25°C$.

este liniară, iar creșterea lui $X_{(K^+)_2}$ devine mai lentă cu mărirea diluției soluției inițiale de sulfat de amoniu. În figura 3, se prezintă influența concentrației soluției inițiale de sulfat de amoniu, redată prin $\overline{X}^0_{(NH_4^+)_2}$ asupra conținutului în potasiu al soluției finale la echilibru. Conform acestei diagrame, se poate constata că, la creșterea concentrației soluției inițiale de sulfat de amoniu, scade rapid $X_{(K^+)_2}$, pentru valori mici ale mărimii $\overline{X}^0_{(NH_4^+)_2}$, iar la valori mari pentru $\overline{X}^0_{(NH_4^+)_2}$, respectiv pentru $\overline{X}^0_{(NH_4^+)_2} > 0{,}042$, $X_{(K^+)_2}$ scade mai lent și dependența $X_{(K^+)_2} - \overline{X}^0_{(NH_4^+)_2}$ este liniară.

În figura 4, s-a reprezentat grafic variația concentrației clorurii de potasiu, în funcție de concentrația sulfatului de amoniu din soluția finală. Conform acestei diagrame, se poate observa că solubilitatea clorurii de potasiu scade cu creșterea conținutului de sulfat de amoniu al soluției finale. La concentrații mici ale sulfatului de amoniu, scăderea solubilității este influențată mult de $\overline{X}_{(NH_4)_2SO_4}$, pentru $\overline{X}_{(NH_4)_2SO_4} = 0{,}10-0{,}22$, solubilitatea clorurii de potasiu scade lent cu concentrația sulfatului de amoniu, iar la concentrații ale sulfatului de amoniu mai mari de 0,22, solubilitatea clorurii de potasiu scade ceva mai mult cu a $\overline{X}_{(NH_4)_2SO_4}$.

Cantitatea maximă de clorură de potasiu care se dizolvă în unitatea de masă de soluție de sulfat de amoniu se poate exprima prin intermediul mărimii R (kg KCl/kg soluție inițială de sulfat de amoniu):

$$R = \frac{149 \cdot X_{(K^+)_2}}{132(1 - X_{(K^+)_2} + 18 \cdot \dot{X}_{H_2O})} \qquad (9)$$

Pentru diferite valori ale mărimilor $X_{(K^+)_2}$ și $\dot{X}_{H_2O}$ s-au calculat R și $\overline{X}^0_{(NH_4)_2SO_4}$ (concentrația soluției inițiale de sulfat de amoniu), care sînt reprezentate în diagrama $R - \overline{X}^0_{(NH_4)_2SO_4}$ (fig. 5), permite calculul cantității maxime de clorură de potasiu care se dizolvă în unitatea de masă de soluție de sulfat de amoniu de o anumită concentrație. După cum se constată din figura 5, R scade brusc cu creșterea concentrației $\overline{X}^0_{(NH_4)_2SO_4}$ pînă la $\overline{X}^0_{(NH_4)_2SO_4} = 0{,}09$, de la această valoare a concentrației și pînă la $\overline{X}^0_{(NH_4)_2SO_4} = 0{,}24$, R scade lent cu creșterea lui $\overline{X}^0_{(NH_4)_2SO_4}$, iar la valori mai mari pentru $\overline{X}^0_{(NH_4)_2SO_4}$, R scade ceva mai rapid cu creșterea lui $\overline{X}^0_{(NH_4)_2SO_4}$. Diagrama din figura 5 poate fi utilizată direct în practică, pentru evaluarea coeficientului de consum teoretic al clorurii de potasiu

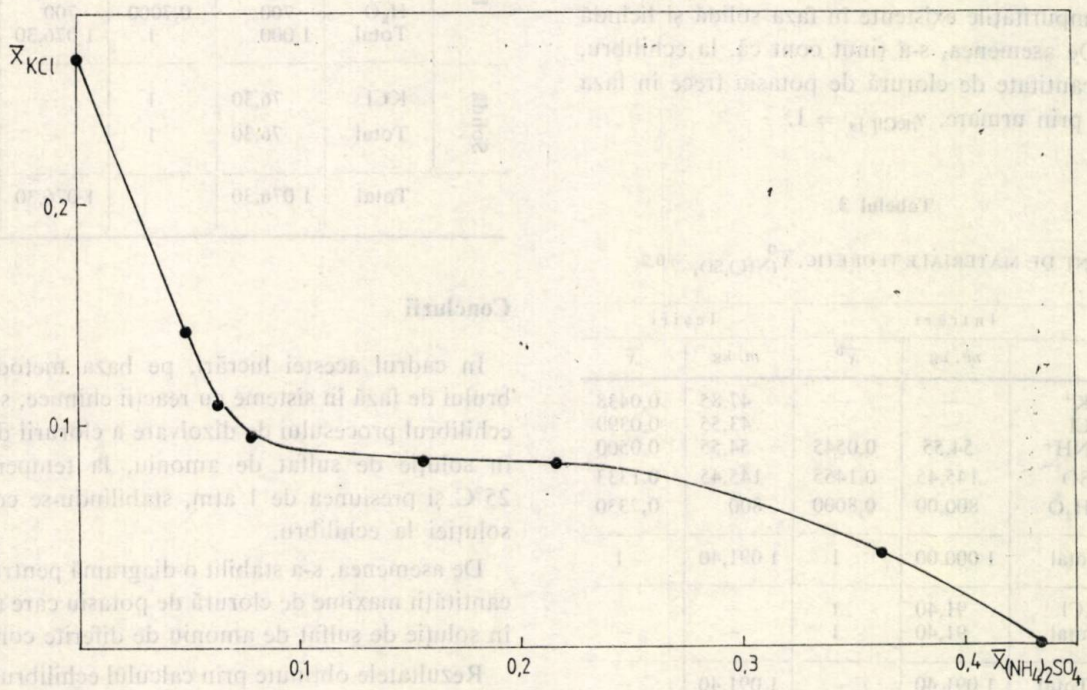


Fig. 4. Variația concentrației KCl la echilibru cu concentrația soluției finale (de sulfat de amoniu), $T = 25°C$.

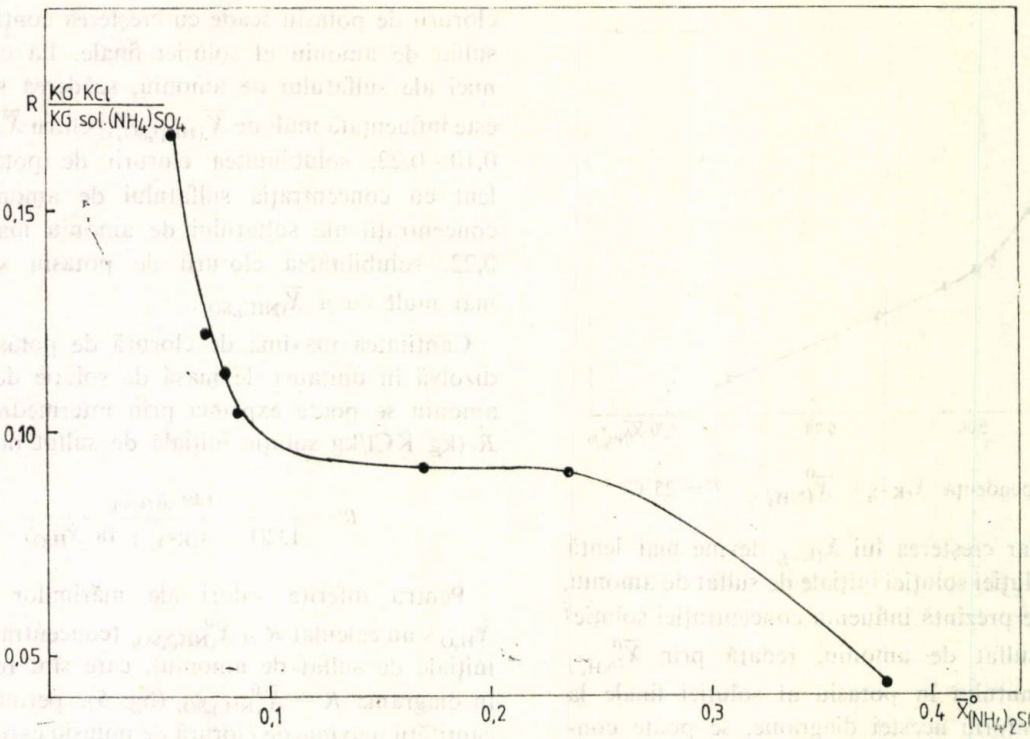


Fig. 5. Dependența $R - \overline{X}^0_{(NH_4)_2SO_4}$, $T = 25°C$.

la dizolvarea acesteia într-o soluție de sulfat de amoniu de concentrație cunoscută.

În continuare, făcînd apel la modelul matematic de bilanț de materiale [2], s-a întocmit bilanțul teoretic de materiale pentru 1 000 kg soluție inițială de sulfat de amoniu de concentrație $\overline{X}^0_{(NH_4)_2SO_4} = 0,2$ (tabelul 3) și, respectiv, 0,3 (tabelul 4). La întocmirea bilanțului de materiale, s-au utilizat datele de echilibru obținute anterior pe baza diagramei de calcul, neglijîndu-se impuritățile existente în faza solidă și lichidă inițială. De asemenea, s-a ținut cont că, la echilibru, întreaga cantitate de clorură de potasiu trece în faza lichidă și prin urmare, $\eta_{KCl[\,]s} = 1$.

Tabelul 3

BILANȚ DE MATERIALE TEORETIC, $\overline{X}^0_{(NH_4)_2SO_4} = 0,2$

Faza		Intrări		Ieșiri	
		m^0, kg	$\overline{X}^0$	m, kg	$\overline{X}$
Lichidă	K^+	—	—	47,85	0,0438
	Cl^-	—	—	43,55	0,0399
	NH^+	54,55	0,0545	54,55	0,0500
	SO^{2-}	145,45	0,1455	145,45	0,1333
	H_2O	800,00	0,8000	800	0,7330
	Total	1 000.00	1	1 091,40	1
Solidă	KCl	91,40	1	—	—
	Total	91,40	1	—	—
	Total	1 091,40	—	1 091,40	—

Tabelul 4

BILANȚ TEORETIC DE MATERIALE, $\overline{X}^0(NH_4)_2SO_4 = 0,3$

Faza		Intrări		Ieșiri	
		m^0, kg	$\overline{X}^0$	m^0, kg	$\overline{X}$
Lichidă	K^+	—	—	39,94	0,0371
	NH_4^+	81,82	0,0818	81,82	0,0760
	C^-	—	—	36,36	0,0338
	SO_4^{2-}	218,18	0,2182	218,18	0,2027
	H_2O	700	0,7000	700	0,6504
	Total	1 000	1	1 076,30	1
Solidă	KCl	76,30	1	—	—
	Total	76,30	1	—	—
	Total	1 076,30		1 076,30	

Concluzii

În cadrul acestei lucrări, pe baza metodei echilibrului de fază în sisteme cu reacții chimice, s-a studiat echilibrul procesului de dizolvare a clorurii de potasiu în soluție de sulfat de amoniu, la temperatura de 25°C și presiunea de 1 atm, stabilindu-se compoziția soluției la echilibru.

De asemenea, s-a stabilit o diagramă pentru calculul cantității maxime de clorură de potasiu care se dizolvă în soluție de sulfat de amoniu de diferite concentrații.

Rezultatele obținute prin calculul echilibrului procesului de dizolvare a clorurii de potasiu s-au utilizat

pentru întocmirea bilanțului teoretic de materiale care evidențiază consumurile teoretice de materii prime necesare realizării procesului.

Notații

$X_{(K^+)_2}$, $X_{(Cl^-)_2}$, $X_{(NH_4^+)_2}$ — fracții molare ionice
$\dot{X}_{H_2O}$ — fracția molară a apei
$\overline{X}_A$ — fracția de masă a componentului A
n_{SA} — numărul de moli de săruri anhidre
$\eta_{KCl[]s}$ — gradul de transformare de fază al KCl
[] — simbolul fazei
l, s — lichid, solid
o — inițial.

Bibliografie

1. CALISTRU, C. şi PETRESCU, S., Rev. Chim. (Bucureşti), 36, nr. 5, 1985, p. 423.
2. PETRESCU, Ş., Teză de doctorat, I.P. Iaşi, 1987.
3. FILIPESCU, L. şi PINCOVSCHI, E., ,,Echilibrul solid-lichid. Aplicații în tehnologia sărurilor minerale,'' Ed. Tehnică, Bucureşti, 1980.
4. CALISTRU, C. şi LEONTE, C., Tehnologia substanțelor anorganice, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1972.
5. VIKTOROV, M. M., ,,Graficeskie rascetî v tehnologhii neorganiceskih veşcestv,'' Izd. Himia, Leningrad, 1972.
6. CALISTRU, C., LEONTE, C., IFRIM, L. şi RITTER, S., Rev. Chim, (Bucureşti), 27, nr. 6, 1976, p. 499.
7. KAŞKAROV, O. D., ,,Graficeskie rascetî solevîh sistem. Gosudarstvenoe naucino-tehniceskoe izdatelistvo himiceskoi literaturî,'' Leningrad, 1960.
8. ZDANOVSKII, A. B., LEAHOVSKAIA, E. I. şi SLEIMOVICI, E. R. Spravocinik pa rastvorimosti solevîh sistem II. Goshimizdat, Leningrad 1945.
9. ZDANOVSKII, A. B., LEAHOVSKAIA E. I. şi SLEIMOVICI, E. R., Spravocinik experimentalnîh dannîh po rastvorimosti vodnosolevîh sistem. I. Gosudarstvenoe naucino-tehniceskoe izdatelistvo himiceskoi literaturî, Leningrad, 1953.

Intrat în redacție: 22.VII.1987

brevete

PROCEDEU PENTRU OBȚINEREA UNUI SOLVENT PENTRU LACURI DINTR-O FRACȚIUNE DIOXANICĂ

Brevet R.S.R. nr. 92338

Conform procedeului descris, apele acide şi neutralizate cu hidroxid de sodiu, rezultate la obținerea izoprenului, se evaporă la presiunea atmosferică şi la o temperatură cuprinsă între 92—106°C, recuperîndu-se sulfatul de sodiu impurificat cu substanțe organice şi substanțiale organice cu puncte de fierbere ridicate, ce se pot utiliza ca atare sau se distilează pentru a obține o fracțiune bogată în dioxani.

Procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje:

— se recuperează produse organice cu puncte de fierbere ridicate, care se pot folosi drept componentă pentru combustibili auto, sau pot fi valorificate superior ca solvent pentru lacuri;

— se recuperează sulfatul de sodiu care poate fi utilizat ca atare în industria celulozei sau după purificare, la condiționarea detergenților.

Dosar nr. 119311
Data înregistrării: 26.06.85
Data publicării: 30.10.87
Int. Cl.[4]: CO7D319/00; CO2F1/66
Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice, Bucureşti
Titular: Combinatul Petrochimic, Borzeşti, municipiul Gheorghe Gheorghiu-Dej.

PROCEDEU DE OBȚINERE A UNOR COLORANȚI ANTROCHINONICI

Brevet R.S.R. nr. 94109

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor coloranți antrochinonici pentru vopsirea în masă a poliesterilor.

Conform procedeului descris, compușii mono- şi diacrilaminați, în proporție de 70/30—50/50, cu punct de topire 150—170°C, se condensează cu chinizarina, fără adaos de leucochinizarină, cu anilina, în mediu reducător de zinc pulbere — acid clorhidric, în prezență de solvenți apă/alcool etilic sau metilic, în raport în greutate alcool/chinizarină de 0,33—0,6, în cazul alcoolului etilic, şi 0,6—0,83 în cazul alcoolului metilic, la temperatura de 78—80°C, timp de 4—5 h.

Procedeul conform invenției prezintă avantajul că permite obținerea unor coloranți antrochinonici de culoare albastră care vopsesc în masă poliesterii, cu rezistențe foarte bune.

Dosar nr. 121503
Data înregistrării: 28.12.85
Data publicării: 30.03.88
Int. Cl.[4]: CO9B 1/00
Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice, Centrul de Cercetări pentru Coloranți, Bucureşti
Titular: Întreprinderea de Coloranți ,,Colorom'', Codlea.

OCTAVIAN FLOAREA
MIHAELA MIHAI

Optimizarea filtrării

III. Determinarea valorilor optime ale diferenței de presiune și ale volumului de filtrat

C.Z.: 66.067.1:681.5.019.23

Se propune o metodă pentru stabilirea performanțelor utilajelor de filtrare în condițiile beneficiului maxim al activității de separare. Metoda este utilizată pentru determinarea condițiilor optime de funcționare a filtrelor rotative și evidențiază limitele de utilizare a acestor utilaje și domeniul de variație a parametrilor operării.

A new method is discussed for the determination of the performances of the filtration devices under conditions of maximal efficiency of the separation activity. The method is applied to the determination of the optimal functioning conditions of the rotary filters, and shows the exploitation limits of these devices and the variation range of the operation parameters.

Предложен метод установления лучших характеристик фильтровального оборудования наиболее выгодного разделения. Метод используется для определения оптимальных условий функционирования ротативных фильтров и выявляет пределы их возможного использования, а также область, в которой можно варьировать параметры оперирования.

În această lucrare se determină performanțele unui filtru de arie cunoscută și diferența de presiune la care se operează pentru ca beneficiul activității să fie maxim la un preț de livrare fix al produsului util. Formularea și rezolvarea acestei probleme sînt similare cu situația analizată în lucrare [1]. În funcția obiectiv, beneficiul aparent, se exprimă mărimile dependente de diferența de presiune la care se operează, constantele filtrării a și b, prin relații de tipul:

$$a = \frac{r_0 \eta_f \varkappa}{2 \Delta p^{1-s}} = a' \Delta p^{s-1} \text{ și } b = \frac{R_0 \eta_f}{\Delta p^{1-s}} = b' \Delta p^{s-1} \quad (1)$$

După înlocuirea expresiilor (1) în funcția obiectiv dedusă în lucrarea [1], rezultă:

$$Ba = Fc_F - 1{,}4 \frac{C_u R_{am}}{3600 H} \left[a' \Delta p^{s-1} \left(\frac{E}{A} \right)^2 + b' \Delta p^{s-1} \frac{F}{A} + \right.$$

$$\left. + V_a \left(2a' \Delta p^{s-1} \frac{E}{A} + b' \Delta p^{s-1} \right) \frac{\eta_a}{\eta_f} + \tau_{us} + \tau_{aux} \right] -$$

$$- \Delta p G_{vsp} c_{en} A \left[a' \Delta p^{s-1} \left(\frac{F}{A} \right)^2 + b' \Delta p^{s-1} \frac{F}{A} + \right. \quad (2)$$

$$\left. + V_a \left(2a' \Delta p^{s-1} \frac{F}{A} + b' \Delta p^{s-1} \right) \frac{\eta_a}{\eta_f} + \tau_{us} \right] -$$

$$- C_{sp} A C_{pînză}$$

Pentru simplitatea calculelor care urmează, termenii constanți ai funcției se notează astfel:

$$B = 1{,}4 \frac{C_u \cdot R_{am}}{3600 H} \cdot \frac{a'}{A^2}$$

$$C = 1{,}4 \frac{C_u \cdot R_{am}}{3600 H} \left(\frac{b'}{A} + \frac{2a' V_a}{A} \right)$$

$$D = 1{,}4 \frac{C_u \cdot R_{am}}{3600 H} b' V_a$$

$$E = G_{vsp} c_{en} \frac{a'}{A}$$

$$FF = G_{vsp} c_{en} (b' + 2a' V_a)$$

$$G = G_{vsp} c_{en} A b'$$

$$HH = G_{vsp} c_{en} A \tau_{us}$$

$$I = 1{,}4 \frac{C_u \cdot R_{am}}{3600 H} (\tau_{us} + \tau_{aux})$$

Expresia beneficiului aparent devine:

$$Ba = Fc_F - BF^2 \Delta p^{s-1} - CF \Delta p^{s-1} - D \Delta p^{s-1} -$$

$$- EF^2 \Delta p^s - FF \cdot F \cdot \Delta p^s - G \Delta p^s - HH \Delta p - I \quad (3)$$

Funcția (3) este continuă și derivabilă. Pentru aflarea maximului funcției, se pot aplica atît metode directe, cît și metode indirecte. Sistemul de ecuații rezultat în urma derivării funcției în raport cu variabilele F și Δp este neliniar, de formă particulară, și din acest motiv se preferă în soluționarea funcției (3) metoda analitică. Sistemul de ecuații rezultat în urma derivării este:

$$\frac{\partial Ba}{\partial F} = C_F - 2BF \Delta p^{s-1} - C \Delta p^{s-1} - 2EF \Delta p^s -$$

$$- FF \Delta p^s = 0 \quad (4.1)$$

Prof. dr. ing. OCTAVIAN FLOAREA și dr. ing. MIHAELA MIHAI, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

$$\frac{\partial Ba}{\partial(\Delta p)} = (1-s)\,BF^2\,\Delta p^{s-2} + (1-s)\,CF\,\Delta p^{s-2} +$$

$$+ (1-s)\,D\,\Delta p^{s-2} - s\,EF^2\,\Delta p^{s-1} - s\,FF\cdot F\,\Delta p^{s-1} -$$

$$- sG\,\Delta p^{s-1} - HH = 0 \qquad (4.2)$$

Din ecuaţia (4.1) se explicitează F astfel:

$$F = \frac{c_F - C\,\Delta p^{s-1} - FF\,\Delta p^s}{2\,(B\,\Delta p^{s-1} + E\,\Delta p^s)} \qquad (5)$$

şi se înlocuieşte expresia obţinută în ecuaţia (4.2) rezultînd o ecuaţie în Δp care se soluţionează numeric. Problema se rezolvă comod dacă se construieşte un program de calcul în care expresia (5) este declarată funcţie, iar ecuaţia (4.2) se rezolvă numeric cu metoda înjumătăţirii intervalului. Programul de calcul astfel conceput este simplu, cu răspunsuri rapide pe orice tip de calculator, inclusiv calculatoarele de tip „personal": HC-85, TIM-S, Cobra etc.

1. Determinarea condiţiilor optime de funcţionare a filtrelor rotative

Stabilirea diferenţei de presiune la care se operează şi volumul de filtrat care se obţine pe un filtru rotativ de arie dată în condiţii economice este importantă, deoarece acest tip de utilaj este scump, în comparaţie cu alte tipuri de filtre, şi este limitat prin construcţie să opereze la diferenţe de presiune mai mici decît un bar şi la timpi de filtrare de ordinul minutelor, parametri care influenţează mult productivitatea.

Simulările făcute cu modelul prezentat au evidenţiat că filtrele rotative funcţionează în condiţii economice într-un ecart restrîns de variaţie a parametrilor filtrării. Aşa cum se observă din figurile 1 şi 2, în condiţiile analizate, costul operaţiei este scăzut atît pentru filtrele confecţionate din oţel carbon, cît şi pentru acela din oţel inoxidabil. Domeniul de variaţie a costului c_F este limitat inferior de nerentabilitatea operaţiei şi superior, de condiţiile de operare (timpi prea mari de filtrare sau diferenţă de presiune mai mare decît un bar). La cost al operaţiei constant, materialul de confecţie a utilajului influenţează puţin condiţiile de operare. La aceeaşi timpi de filtrare şi la costuri comparabile ale operaţiei, pe filtrul confecţionat din oţel inoxidabil se lucrează în condiţii economice, la o diferenţă de presiune mai mare, decît pe filtrul confecţionat din oţel carbon. La acelaşi cost al operaţiei, pe filtrul din oţel carbon se obţine un volum specific de filtrat mai mare decît pe filtrul din oţel inoxidabil.

Valoarea suprafeţei de filtrare influenţează semnificativ condiţiile de operare numai la valori mici ale acesteia ($A < 10$ m^2), aşa cum relevă analiza figurilor 3 şi 4. Cu creşterea suprafeţei de filtrare, volumul specific de filtrat creşte nesemnificativ de la 0,25 m^3/m^2, la $A = 5$ m^2, la 0,303 m^3/m^2, la $A = 50$ m^2, în condiţiile analizate pentru filtrele din oţel carbon, în timp ce diferenţa de presiune scade de la 0,48 at, pentru o suprafaţă de filtrare $A = 5$ m^2, la 0,41 at, pentru $A = 50$ m^2, iar timpii de filtrare cresc de la $\tau_f = 132$ s, la $A = 5$ m^2, la $\tau_f = 224$ s, la $A = 50$ m^2. Pentru operare la timpi de filtrare convenabili, costul filtrării trebuie menţinut la valori apropiate de limita rentabilităţii. Influenţa nesemnificativă a suprafeţei

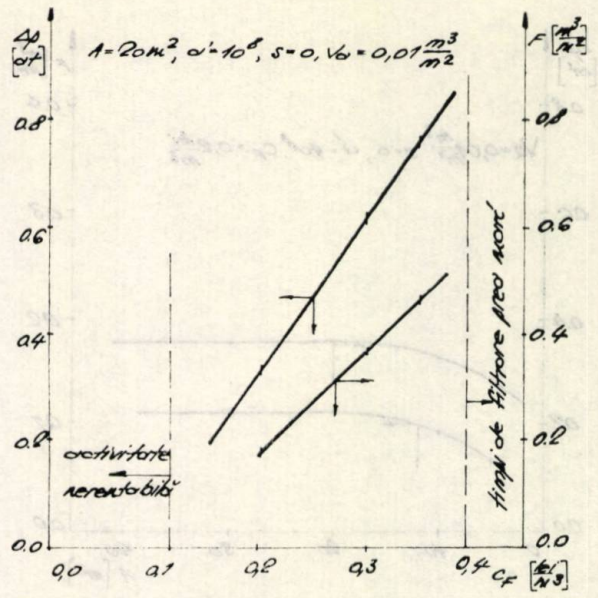


Fig. 1. Dependenţa condiţiilor optime de operare a filtrelor rotative confecţionate din oţel carbon de costul operaţiei de filtrare.

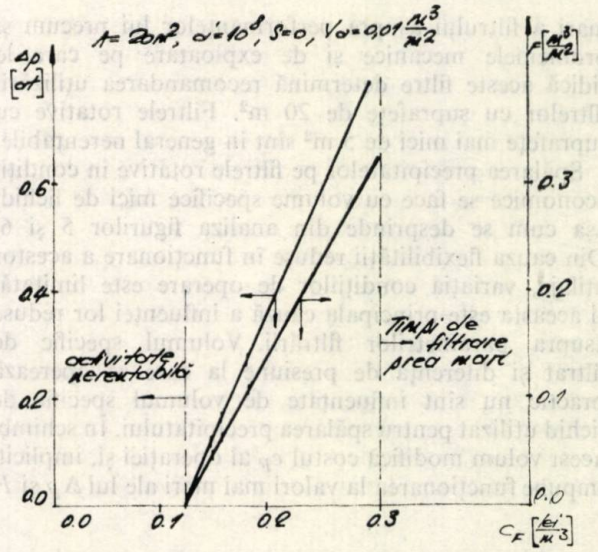


Fig. 2. Dendepenţa condiţiilor optime de operare a filtrelor rotative confecţionate din oţel inoxidabil de costul operaţiei de filtrare.

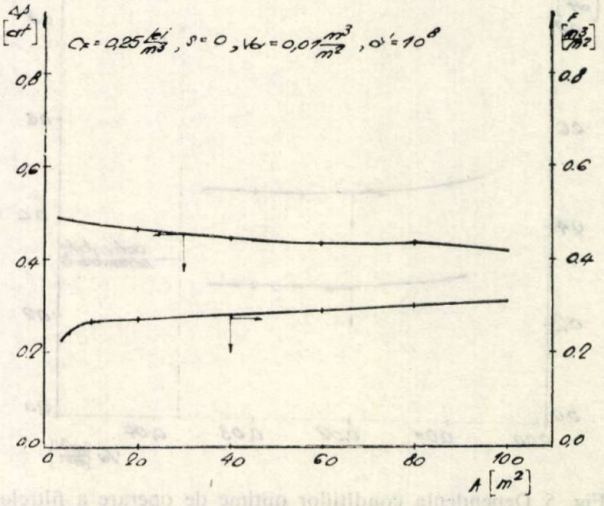


Fig. 3. Dependenţa condiţiilor optime de operare a filtrelor rotative confecţionate din oţel carbon de suprafaţa filtrului.

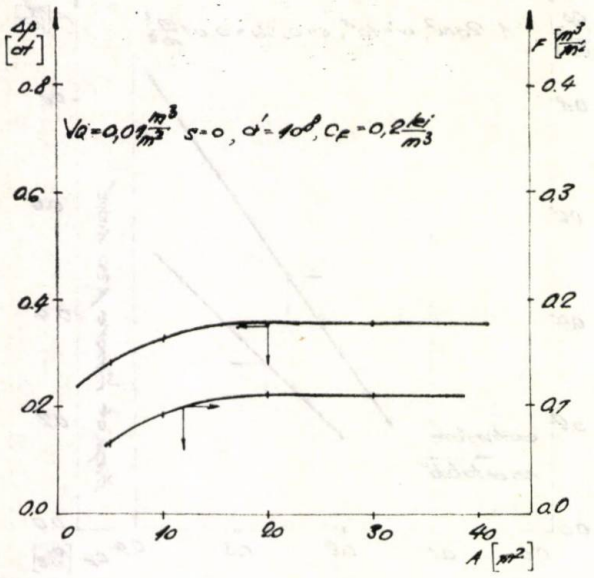


Fig. 4. Dependența condițiilor optime de operare a filtrelor rotative confecționate din oțel inoxidabil de suprafața filtrului.

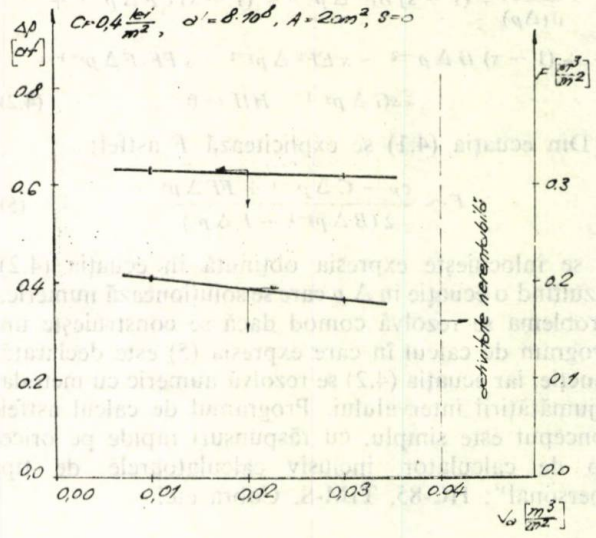


Fig. 6. Dependența condițiilor optime de operare a filtrelor rotative confecționate din oțel inoxidabil de volumul specific al lichidului de spălare.

mari a filtrului asupra performanțelor lui precum și problemele mecanice și de exploatare pe care le ridică aceste filtre determină recomandarea utilizării filtrelor cu suprafețe de 20 m². Filtrele rotative cu suprafețe mai mici de 5 m² sînt în general nerentabile.

Spălarea precipitatelor pe filtrele rotative în condiții economice se face cu volume specifice mici de lichid, așa cum se desprinde din analiza figurilor 5 și 6. Din cauza flexibilității reduse în funcționare a acestor utilaje, variația condițiilor de operare este limitată, și aceasta este principala cauză a influenței lor reduse asupra parametrilor filtrării. Volumul specific de filtrat și diferența de presiune la care se operează practic nu sînt influențate de volumul specific de lichid utilizat pentru spălarea precipitatului. În schimb, acest volum modifică costul c_F al operației și, implicit, impune funcționarea la valori mai mari ale lui Δp și F.

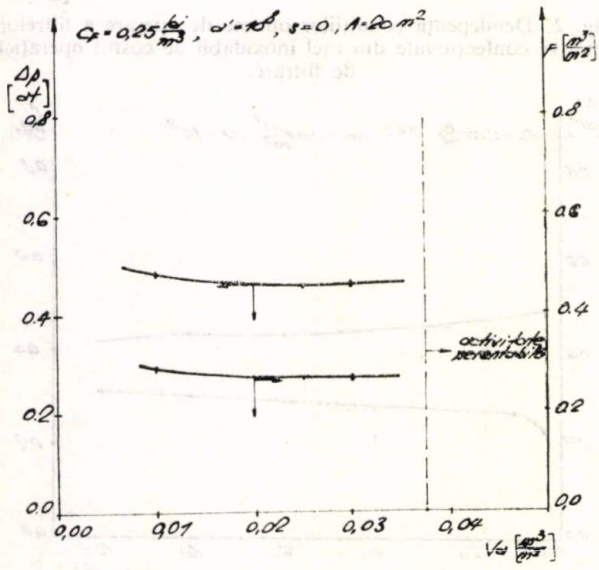


Fig. 5. Dependența condițiilor optime de operare a filtrelor rotative confecționate din oțel carbon de volumul specific al lichidului de spălare.

Rezistența specifică a precipitatului influențează hotărîtor condițiile de lucru. Cu cît precipitatul este mai greu filtrabil, cu atît diferența de presiune la care se lucrează și volumul specific de filtrat se reduc. Precipitatele ușor filtrabile se obțin în condiții economice la diferențe mari de presiune, uneori mai mari decît un bar, și din această cauză separarea este indicată pe alte tipuri de utilaje, decît pe filtrele rotative. Precipitatele greu filtrabile se obțin în condiții economice la diferențe de presiune mici, la care timpii de filtrare cresc substanțial. Din acest punct de vedere, separarea lor pe filtrele rotative este nerecomandabilă. După cum se observă din cazurile analizate în figurile 7 și 8, domeniul de variație a rezistenței specifice a precipitatului este limitat, dar cu cît utilajul

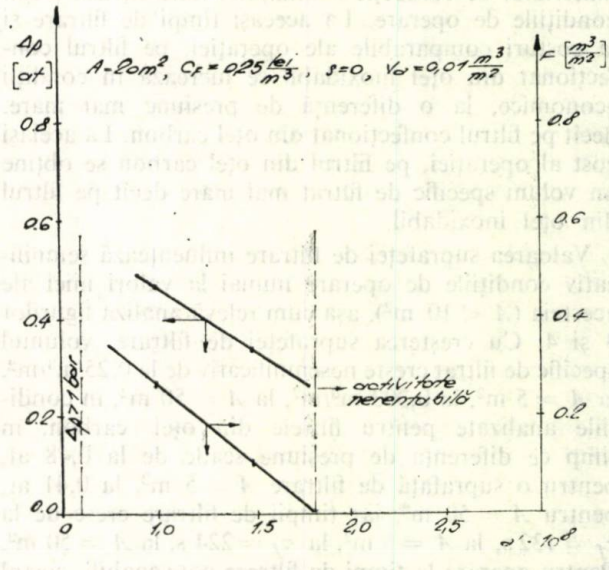


Fig. 7. Dependența condițiilor optime de operare a filtrelor rotative confecționate din oțel carbon de constanta a a precipitatului.

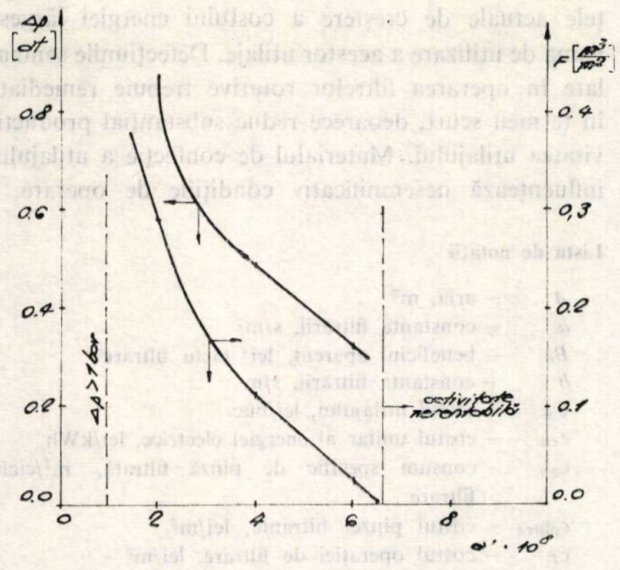


Fig. 8. Dependența condițiilor optime de operare a filtrelor rotative confecționate din oțel inoxidabil de constanta a a precipitatului.

este mai scump (confecționat din oțeluri speciale), cu atît acest domeniu se extinde.

Compresibilitatea precipitatului este un factor hotărîtor în alegerea filtrelor rotative. Cu cît precipitatul este mai compresibil, cu atît diferența de presiune la care se operează este mai mică și timpii de filtrare mai mari. După cum se indică în figurile 9 și 10, filtrele rotative se recomandă a se utiliza pentru obținerea precipitatelor incompresibile sau puțin compresibile. Și în acest caz, pe filtrele confecționate din materiale scumpe domeniul de variație a compresibilității precipitatului se extinde. Dependența condițiilor de operare de compresibilitatea precipitatului este importantă, și din această cauză factorul s trebuie determinat cu acurateță. O creștere a valorii lui de la 0 la 0, 1, așa cum se observă din figura 10, reduce de 3 ori diferența de presiune la care se operează

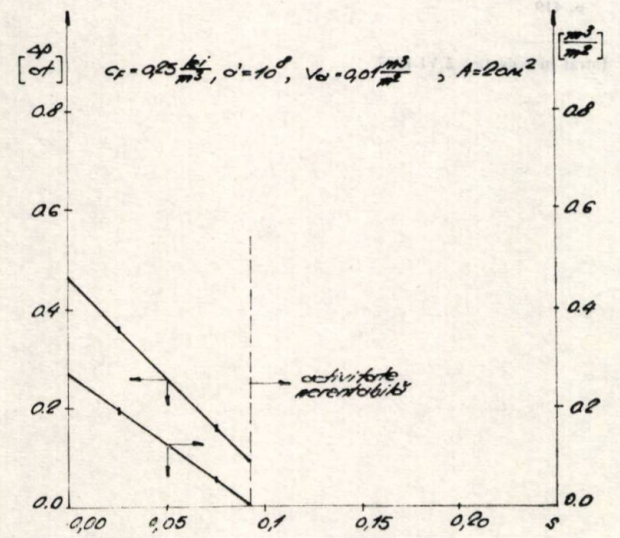


Fig. 9. Dependența condițiilor optime de operare a filtrelor rotative confecționate din oțel carbon de compresibilitatea precipitatului.

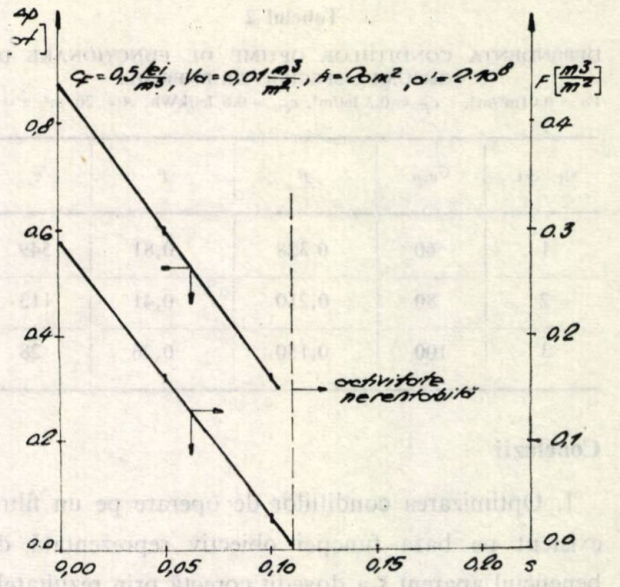


Fig. 10. Dependența condițiilor optime de operare a filtrelor rotative confecționate din oțel inoxidabil de compresibilitatea precipitatului.

și de 12 ori volumul specific de precipitat care se obține.

Un alt factor care influențează mult condițiile optime de exploatare a filtrului rotativ este costul energiei electrice. Criza energetică inregistrată pe plan mondial a orientat condițiile optime de funcționare spre consumuri energetice reduse și în acest mod gama de utilizare economică a filtrelor rotative se lărgește. Datele prezentate în tabelul 1 susțin această

Tabelul 1

DEPENDENȚA CONDIȚIILOR OPTIME DE FUNCȚIONARE DE COSTUL ENERGIEI ELECTRICE.

$Va = 0.01 m^3/m^3$, $c_F = 0.3$ lei/m³, $a = 10$ s/m², $A = 10$ m², $s = 0$

Nr. crt.	Oțel carbon				Oțel inoxidabil			
	c_{en}	F	p	τ	c_{en}	F	p	τ
1	0,25	1,03	2,7	417	0,25	0,96	3,1	294
2	0,40	0,60	1,2	306	0,40	0,68	1,6	164
3	0,60	0,36	0,6	247	0,60	0,32	0,8	143
4	1,00	0,19	0,2	147	1,00	0,15	0,2	88

afirmație. Nu numai costul, dar și consumul de energie este important în stabilirea condițiilor de funcționare. Consumul de energie depinde de diferența de presiune la care se operează și de consumul specific de aer G_{vsp}. La creșterea valorii debitului G_{vsp} datorat, în principal, defectelor constructive, de montaj sau de funcționare, condițiile de operare se modifică substanțial, după cum se observă din datele furnizate de tabelul 2. O creștere cu 30% a consumului de energie duce la reducerea cu 50% a productivității filtrului.

Tabelul 2

DEPENDENȚA CONDIȚIILOR OPTIME DE FUNCȚIONARE DE CONSUMUL SPECIFIC DE ENERGIE.

$Va = 0.01 m^3/m^2$, $c_F = 0.3$ lei/m³, $c_{en} = 0.6$ lei/kWh, $A = 20$ m², $s = 0$

Nr. crt.	G_{vsp}	F	P	τ
1	60	0.328	0,81	549
2	80	0,210	0,41	113
3	100	0,150	0,26	28

Concluzii

1. Optimizarea condițiilor de operare pe un filtru existent pe baza funcției obiectiv reprezentată de beneficiul aparent s-a dovedit corectă prin rezultatele cu semnificație fizică pe care le-a furnizat.

2. Analiza condițiilor economice de funcționare a filtrelor rotative, prin prisma criteriului adoptat, a demonstrat că pe aceste filtre se pot prelucra suspensii din care rezultă și produse utile ieftine, deoarece costul operației este redus.

Suprafața filtrului influențează puțin condițiile de operare la arii mai mari de 10 m²; la suprafețe mici de filtrare ($A < 5$ m²) separarea este nerentabilă. Nu se recomandă utilizarea filtrelor cu suprafață mare ($A > 20$ m²), deoarece avantajele economice sînt depășite de problemele mecanice și de montaj care trebuie soluționate. Volumul specific de lichid de spălare este redus în condițiile funcționării economice a filtrelor rotative; el poate fi mărit prin diferite metode, de exemplu prin încălzirea lichidului de spălare. Pe acest tip de filtru se pot prelucra rentabil precipitatele ușor filtrabile și incompresibile. Tendințele actuale de creștere a costului energiei lărgesc gama de utilizare a acestor utilaje. Defecțiunile semnalate în operarea filtrelor rotative trebuie remediate în termen scurt, deoarece reduc substanțial productivitatea utilajului. Materialul de confecție a utilajului influențează nesemnificativ condițiile de operare.

Lista de notații

A — aria, m²
a — constanta filtrării, s/m²
B_a — beneficiul aparent, lei/ ciclu filtrare
b — constanta filtrării, s/m
C_u — costul utilajului, lei/buc.
c_{en} — costul unitar al energiei electrice, lei/kWh
c_{sp} — consum specific de pînză filtrată, m²/ciclu filtrare
$c_{pînză}$ — costul pînzei filtrante, lei/m²
c_F — costul operației de filtrare, lei/m³
F — volum de filtrat, m³
F^* — volum specific optim de filtrat, m³/m²
G_{vsp} — debitul specific de aer, N.m³/m²h
H — numărul de ore de funcționare anual al instalației, h/an
Δp — diferență de presiune, at
R_{am} — rata amortizării, an^{-1}
r_0 — rezistența specifică a precipitatului, m²
R_0 — rezistența specifică a suportului filtrant, m
s — gradul de compresibilitate al precipitatului
V_a — volumul specific de lichid de spălare, m³/m²
Vp — volumul precipitatului, m³
η_a — viscozitatea lichidului de spălare, Ns/m²
η_f — viscozitatea filtratului, Ns/m²
$\varkappa$ — constantă, $\varkappa = \frac{Vp}{F}$
τ_{us} — timp de desecare, s
τ_{aux} — timp auxiliar, s
τ_f — timp de filtrare, s

Bibliografie

1. FLOAREA, O. și MIHAI, M., Rev. Chim. (București), **39**, nr. 5, 1988, p. 419

Intrat în redacție: 2.VI.1987

GHEORGHE MIHĂILĂ
ANGELA POPA
MIHAI CRUCEANU
EVELINE POPOVICI
CONSTANTIN CIUGUREANU

Echilibrul lichid—vapori în sisteme binare cu derivaţi clorurați ai acetilenei

C.Z.: 541.123.2

În lucrare se prezintă date de echilibru lichid — vapori pentru sistemele binare: dicloretan-tetracloretan, tricloretan-tetracloretan şi tetracloretan-pentacloretan, la presiunea de 760 mm Hg, folosind un aparat cu circulaţie termosifonică a amestecului. Pe baza datelor de echilibru lichid — vapori determinate cromatografic, s-au construit diagramele t — x, y şi y — x ale sistemelor cercetate. În intervalul de concentraţie studiat sistemele analizate nu prezintă amestecuri azeotrope.

The paper presents data regarding the liquid-vapour equilibrium for binary systems: dichloroethane-tetrachloroethane, trichloroethane-tetra-chloroethane and tetrachloroethane-pentachloroethane, at a pressure of 760 mm Hg, using an apparatus with thermosiphonic circulation of the mixture. The chromatographically determined liquid-vapour data have been the basis of the t—x, y and y—x diagrams of the studied systems. In the studied concentration range, the analysed systems have no azeotropic mixtures.

В работе представлены данные по равновесию жидкость-пар для бинарных систем: дихлорэтан-тетрахлорэтан, трихлорэтан-тетрахлорэтан и тетрахлорэртан-пентахлорэтан, при давлении 760 мм рт.ст. с использованием аппарата с термосифонным обращением смеси. На основе хроматографически определенных данных по равновесию жидкость-пар были построены диаграммы t — x,y и y — x исследованных систем. В изученном интервале концентраций проанализованные системы не дают азеотропных смесей.

În procesul industrial de clorurare a acetilenei, alături de tetracloretan, ca produs principal, rezultă şi cantităţi diferite de alţi compuşi cloruraţi, ca: dicloretan, tricloretan, pentacloretan, tetracloretan asimetric şi chiar hexacloretan. Compoziţia produsului tehnic, obţinut după purificare prin rectificare, este dată în tabelul 1.

Tabelul 1

COMPOZIŢIA CHIMICĂ A TETRACLORETANULUI TEHNIC

Componenţii	Concentraţia, %
Dicloretan	0,15
Tricloretan	2,36
Tetracloretan	94,94
Pentacloretan	2,16
Hexacloretan	0,10

Întrucît, în urma purificării, nu se obţine un tetracloretan de înaltă puritate, este necesară cunoaşterea datelor de echilibru lichid — vapori între componenţii produsului tehnic, date pe baza cărora se va aduce o îmbunătăţire substanţială instalaţiilor actuale de rectificare, folosite în schema tehnologică de obţinere a tetracloretanului prin clorurarea acetilenei. Pentru o primă etapă, s-au cercetat următoarele trei sisteme binare: dicloretan — tetracloretan, tricloretan — tetracloretan şi tetracloretan — pentacloretan, la presiunea de 760 mm Hg, folosindu-se un aparat cu circulaţie termosifonică a amestecului. Analiza fazelor, la echilibru, s-a făcut cromatografic. Pe baza datelor de echilibru lichid—vapori obţinute, s-au construit diagramele $t - x$, y şi $y - x$ ale sistemelor cercetate.

Partea experimentală

1. *Reactivii.* În scopul obţinerii de date de echilibru lichid — vapori precise şi sigure, toţi reactivii au fost supuşi, în prealabil, unei minuţioase purificări prin rectificare, folosindu-se o coloană de rectificare de sticlă, cu 60 de talere reale. Operaţia de rectificare s-a efectuat la presiune scăzută, circa 50 mm Hg. Verificarea calităţii reactivilor astfel purificaţi s-a făcut prin măsurarea indicelui de refracţie la temperatura de 20°C şi a temperaturii de fierbere la presiunea de 760 mm Hg. Valorile acestor constante s-au comparat cu cele existente în literatură (tabelul 2).

Dr. ing. GHEORGHE MIHĂILĂ, dr. chim. ANGELA POPA, dr. ing. MIHAI CRUCEANU, dr. chim. EVELINE POPOVICI şi dr. chim. CONSTANTIN CIUGUREANU, Institutul Politehnic — Iaşi. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Tabelul 2

COMPARAREA DATELOR PRIVITOARE LA PROPRIETĂȚILE FIZICE ALE REACTIVILOR PURIFICAȚI, CU CELE EXISTENTE ÎN LITERATURĂ

Reactivii	Indicele de refracție, n_D^{20}		Temperatura de fierbere, la presiunea de 760 mm Hg, °C	
	experimental	literatură	experimental	literatura
Dicloretan	1,4448	1,4450 2	83,6	83,7 1
1,1,1-Tricloretan	1,4375	1,4377 1	74,3	74,1 1
1,1,2,2-Tetracloretan	1,4923	1,4921 1	146,4	146,3 1
Pentacloretan	1,5022	1,5024 2	162,0	162,2 1

Diferențele mici dintre valorile proprietăților fizice ale reactivilor purificați și cele din literatură atestă înalta puritate a acestora.

2. *Aparatura.* Pentru obținerea datelor de echilibru lichid — vapori ale sistemelor binare menționate, s-a folosit un aparat cu circulație termosifonică a amestecului, de tip Buşmakin [3], căruia i s-au adus o serie de modificări [4], ce au permis măsurarea mai precisă a temperaturii și extragerea mai corectă a probelor din cele două faze, după stabilirea echilibrului. Menținerea constantă a presiunii în interiorul aparatului s-a făcut cu ajutorul unui manostat electric [5]. Temperatura de fierbere a amestecurilor s-a măsurat cu o precizie de $\pm$ 0,1°C, folosind în acest scop un termometru cu mercur și aplicînd corecția citirilor de temperatură, după indicațiile din literatură [6].

3. *Metoda de lucru.* Pentru fiecare sistem în parte, s-au preparat amestecuri de compoziție diferită și s-au introdus succesiv în fierbătorul aparatului, încălzindu-se apoi, treptat, pînă la temperatură constantă. Avînd grijă ca presiunea din aparat să fie constantă și egală cu 760 mm Hg, s-a condus fierberea timp de 90 min., timp stabilit experimental ca suficient pentru atingerea stării de echilibru. După acest interval de timp, s-au extras cîte două probe din cele două faze, folosindu-se fiole cu manta de răcire.

Determinarea compoziției celor două faze, la echilibru, s-a făcut cromatografic, folosind un cromatograf de tip Chromotron GCHF 18·3, menținîndu-se aceleași condiții de determinare ca și la trasarea curbelor de etalonare, înălțimea picului cromatografic — compoziție, figurile 1—3. Pentru trasarea curbelor etalon, s-au preparat, pentru fiecare sistem, cîte nouă amestecuri de compoziție cunoscută și s-au făcut, pentru fiecare din ele, cîte trei cromatograme, de pe care s-au stabilit apoi valorile medii ale înălțimii picurilor cromatografice ale componenților, valori redate în tabelul 3. Pentru toate cele trei sisteme, s-a folosit o coloană de separare lungă de 2 m, umplută cu carbowax 20 M, depus pe chromosorb W, ca fază staționară. Drept gaz purtător, s-a folosit hidrogen, cu debitul de 38 cm³/min. Intensitatea curentului de punte a fost de 160 mA.

4. *Rezultatele experimentale.* Datele privitoare la echilibrul lichid—vapori pentru cele trei sisteme cu tetracloretan studiate, determinate la presiunea de 760 mm Hg, sînt prezentate în tabelul 4. Conți-

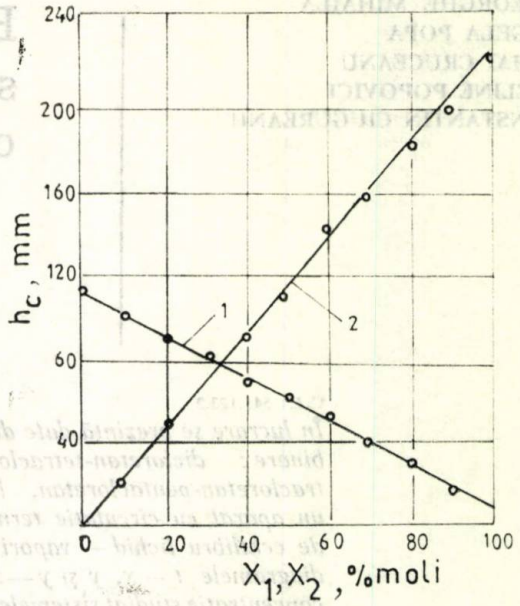


Fig. 1. Dependența înălțimii picului cromatografic de compoziție, pentru sistemul dicloretan—tetracloretan.

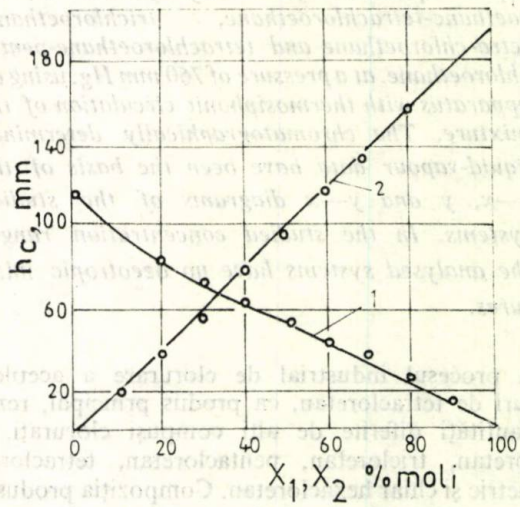


Fig. 2. Dependența înălțimii picului cromatografic de compoziție, pentru sistemul tricloretan — tetracloretan.

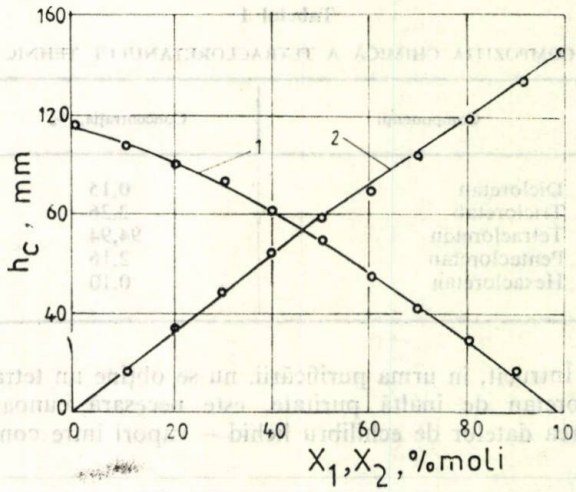


Fig. 3. Dependența înălțimii picului cromatografic de compoziție, pentru sistemul tetracloretan — pentacloretan.

Tabelul 3

DATELE NECESARE TRASĂRII CURBELOR ETALON, PENTRU ANALIZĂ CROMATOGRAFICĂ.

Compoziția, % moli	Înălțimea picului cromatografic, h_c, mm	
a) sistemul dicloretan — tetracloretan		
Dicloretan	Dicloretan	Tetracloretan
0,00	0,00	116,2
10,00	18,6	99,5
20,00	44,0	89,2
30,00	72,0	80,5
40,00	83,0	65,0
50,00	104,0	57,7
60,00	142,0	49,0
70,00	156,5	36,0
80,00	179,0	27,0
90,00	198,5	13,2
100,00	223,0	0,0
b) sistemul tricloretan — tetracloretan		
Tricloretan	Tricloretan	Tetracloretan
0,00	0,0	113,0
10,00	18,6	95,0
20,00	37,0	81,5
30,00	55,5	69,0
40,00	75,0	62,5
50,00	92,7	57,5
60,00	112,0	42,0
70,00	132,0	34,0
80,00	158,5	24,0
90,00	165,5	11,5
100,00	193,3	0,0
c) sistemul tetracloretan — pentacloretan		
Tetracloretan	Tetracloretan	Pentacloretan
0,00	0,0	116,0
10,00	16,3	106,0
20,00	33,8	102,0
30,00	48,0	93,5
40,00	65,2	81,0
50,00	79,0	70,5
60,00	89,0	55,3
70,00	106,0	43,5
80,00	121,0	30,6
90,00	133,0	18,0
100,00	147,0	0,0

Condiții: la *a)* și *b)* temperatura termostatului 160°C și volumul probei 3 : 1; la *c)* temperatura termostatului 190°C și volumul probei 4 : 1

nutul componentului mai ușor volatil, exprimat în procente molare, în faza lichidă s-a notat cu x, iar în faza de vapori cu y.

Cu datele din tabelul 4, în figurile 4 și 5, s-au construit diagramele $t-x$, y și $y-x$, pentru cele trei sisteme studiate. Marea simetrie a diagramelor de echilibru obținute arată că între componenții cloruraţi studiaţi nu există interacțiuni moleculare puternice. De asemenea, pe tot intervalul de concentrație, sistemele nu prezintă amestecuri azeotropice.

Tabelul 4

DATELE DE ECHILIBRU LICHID — VAPORI ÎN SISTEME BINARE CU TETRACLORETAN ȘI ALȚI DERIVAȚI CLORURAȚI AI ACETILENEI.

Nr. det.	Temperatura de fierbere, °C	x, moli %	y, moli %
a) sistemul dicloretan — tetracloretan			
1	146,4	0,00	0,00
2	143,2	2,20	14,40
3	138,1	6,30	34,60
4	132,2	10,00	49,00
5	127,0	16,30	60,00
6	118,1	25,20	72,10
7	109,8	38,00	80,03
8	98,2	59,60	93,50
9	92,4	75,00	96,60
10	87,6	86,80	99,00
11	83,6	100,00	100,00
b) sistemul tricloretan — tetracloretan			
1	146,4	0,00	0,00
2	136,0	8,10	32,50
3	124,6	15,50	57,10
4	116,1	22,80	70,00
5	107,6	32,70	80,03
6	96,5	47,60	91,00
7	90,1	58,50	95,20
8	80,2	80,40	99,00
9	73,6	100,00	100,00
c) sistemul tetracloretan — pentacloretan			
1	162,0	0,00	0,00
2	161,2	2,50	19,80
3	160,1	6,40	29,20
4	158,5	12,70	40,00
5	157,2	19,10	50,00
6	155,0	30,30	62,40
7	154,1	39,10	67,50
8	152,7	44,80	74,40
9	151,5	53,00	78,40
10	150,2	60,50	84,40
11	148,0	74,00	93,50
12	146,4	100,00	100,00

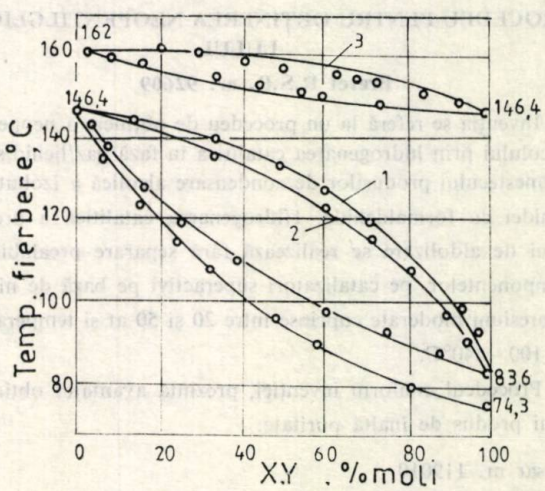


Fig. 4. Diagrama $t - x, y$ pentru sisteme cu derivați cloruraţi ai acetilenei:
1 — dicloretan — tetracloretan; *2* — tricloretan — tetracloretan; *3* — tetracloretan — pentacloretan.

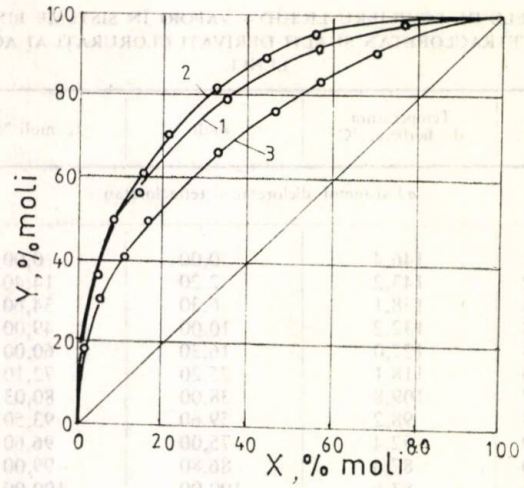


Fig. 5. Diagrama de echilibru lichid—vapori, pentru sisteme cu tetracloretan:
1 — dicloretan — tetracloretan; *2* — tricloretan — tetracloretan; *3* — tetracloretan — pentacloretan.

Concluzii

1. Folosind o instalație cu circulație termosifonică a amestecului, s-au obținut datele privitoare la echilibrul lichid—vapori în următoarele trei sisteme binare: dicloretan—tetracloretan, tricloretan — tetracloretan și tetracloretan—pentacloretan, la presiunea de 760 mm Hg. Cu datele obținute, s-au construit diagramele $t-x$, y și $y-x$ ale sistemelor.

2. Datele de echilibru lichid—vapori, determinate la presiunea menționată, pe întreg intervalul de concentrație, au arătat că sistemele studiate nu prezintă amestecuri azeotropice.

3. Întrucît, la scară de laborator, folosind coloane de rectificare cu număr diferit de talere și lucrînd la presiuni diferite, s-a reușit purificarea avansată a tetracloretanului tehnic, se sugerează a se revedea industrial atît numărul de talere, pe baza diagramelor de echilibru obținute, cît și presiunea de lucru.

Bibliografie

1. * * * Manualul inginerului chimist, I, Ed. Tehnică, București, 1951.
2. * * * Spravocinik himika, I, Goshimizdat, Leningrad-Moscova, 1962.
3. BUȘMAKIN, I. N., Zhur. priklad. khim., 32, nr. 4, 1959, p. 812.
4. ABABI, V., MIHĂILĂ, G. și CRUCEANU, M., Rev. Roumaine de Chimie, 10, nr. 9, 1965, p. 793.
5. MIHĂILĂ, G. și BENDESCU, G., An. șt. Univ. „Al. I. Cuza" Iași, 11, fasc. 1, 1965, p. 99—103.
6. HALA, ED., PICK, J., FRIED, V. și VILIM, O., „Vapour -Liquid Equilibrium," 2nd Edition, Pergamon Press, Oxford, 1967.

Intrat în redacție: 7.X.1987

brevete

PROCEDEU PENTRU OBȚINEREA NEOPENTILGLICOLULUI

Brevet R.S.R. nr. 92609

Invenția se referă la un procedeu de obținere a neopentilglicolului prin hidrogenarea catalitică în fază gaz/lichid/solid a amestecului produșilor de condensare alcolică a izobutiraldehidei cu formaldehida. Hidrogenarea catalitică a produsului de aldolizare se realizează fără separare prealabilă a componentelor, pe catalizatori superactivi pe bază de nichel la presiuni moderate cuprinse între 20 și 50 at și temperaturi de 100—240°C.

Procedeul conform invenției, prezintă avantajul obținerii unui produs de înaltă puritate.

Dosar nr. 119010
Data înregistrării: 01.06.85
Data publicării: 30.09.87
Int. Cl⁴.: CO7C29/14
Titular: Combinatul Petrochimic „Solventul", Timișoara

PROCEDEU DE OBȚINERE A 2-HIDROXI-1-NAFTALDEHIDEI

Brevet R.S.R. nr. 92960

Procedeul de obținere a 2-hidroxil-naftaldehidei are loc prin reacția beta-naftolului cu hexametiltetramina în mediu de acid acetic și acid sulfuric la temperatura de 90—100°C, după care masa de reacție se diluează cu apă. Acidul sulfuric utilizat are concentrația de 50%, iar după diluarea masei de reacție obținute se neutralizează cu o soluție de 25—30% pînă la $pH = 2,5-3$.

Procedeul conform invenției prezintă avantajul că permite obținerea unui intermediar de calitate superioară cu utilizări în sinteza de coloranți, printr-un procedeu simplu și cu randamente corespunzătoare.

Dosar nr. 122156
Data înregistrării: 07.02.86
Data publicării: 30.11.87
Int. Cl.⁴: CO7C47/56
Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice, Centrul de Cercetări pentru Coloranți, București
Titular: Întreprinderea de Coloranți „Colorom", Codlea

VICTOR PLATON

Aspecte economice ale acțiunii de modernizare a instalațiilor energointensive

C.Z.: 338.062.219:620.9

Lucrarea prezintă unele aspecte economice ale acțiunii de modernizare a instalațiilor energointensive avînd în vedere evaluarea eficienței economice prin prisma termenului de recuperare a investițiilor. Modelul matematic propus în lucrare soluționează problema optimizării volumului de investiții care poate fi alocat unei operațiuni de modernizare precum și oportunitatea de a moderniza instalații vechi, mari consumatoare de energie. Caracterul general al modelului îl face aplicabil la toate tipurile de fabricații la care consumul de energie este predominant în costul de fabricație.

The paper presents the economic aspects of the upgrading of plants with a high energy consumption considering the valuation of the economic efficiency in terms of recovery of investments. The proposed mathematical model solves the problem of the optimization of the investments which may be assigned for an upgrading operation and gives the possibility of upgrading old energy consuming plants. The multi-purpose model is applicable to all types of manufacturing activities the energy consumption of which prevails in the production cost.

В работе представлены некоторые экономические аспекты работ по модернизации энергоемких установок с целью оценки экономического эффекта с точки зрения срока окупаемости инвестиций. Предложенная в работе математическая модель решает проблему объема капиталовложений, который может быть уделен операции по модернизации а также целесообразности модернизировать старые, очень энергоемкие установки. По своему общему характеру модель может быть применена для всех типов производств, где потребление энергии занимает главное место в стоимости фабрикации.

În etapa actuală de dezvoltare a României, procesul de modernizare se înscrie ca un instrument principal de intervenție pentru sporirea eficienței în toate sectoarele de activitate.

Prin acțiunea de modernizare se urmăresc mai multe obiective, și anume:

— îmbunătățirea calității produselor;

— reducerea consumurilor materiale și de energie;

— implementarea sistemelor automate de urmărire, control, proiectare, conducere (sistemele expert, CAD/CAM) etc.;

— creșterea productivității muncii;

— reducerea poluării;

— sporirea capacității și creșterea gradului de folosire a ei;

— mărirea fiabilității și a duratei de funcționare a utilajelor.

Atingerea acestor obiective, la o instalație în funcțiune, presupune o investiție considerabilă (tabelul 1) și, de aceea, este foarte important de a se stabili

Ing. VICTOR PLATON, Institutul de Economie Industrială — București.

Tabelul 1

COSTUL MODERNIZĂRILOR LA INSTALAȚII DE AMONIAC ȘI UREE ÎN LUME (1986—1990) [2]

Țara. Tipul instalației	Capacitatea instalației modernizate, t/zi	Costul modernizării, mil.dolari
S.U.A.		
— amoniac	1000	10,0
— uree	700	8,0
Canada		
— amoniac	363	28,5
— amoniac	550	60,0
Venezuela		
— amoniac (2 linii)	900	29,5
— uree (2 linii)	1 200	
Siria		
— amoniac	1 000	5,0
Turcia		
— amoniac *	1 100	4,8
— amoniac	1 200	9,7
Australia		
— amoniac *	140	6,0
India		
— amoniac	350	42,0

* Modernizările sînt însoțite și de creșterea capacității instalației.

în mod ştiinţific dacă fondurile investite vor fi recuperate în mod eficient.

Unul dintre indicatorii sintetici utilizaţi în cuantificarea eficienţei economice a investiţiilor, în general, şi, deci, şi a celor de modernizare, îl constituie termenul de recuperare, care exprimă în mod direct relaţia efort — efect, ţinînd seamă, într-o măsură considerabilă, de influenţa factorilor calitativi şi cantitativi.

Termenul de recuperare reprezintă, deci, perioada de timp în care fondurile investite se recuperează din realizările obţinute, calculîndu-se ca raport între valoarea totală a investiţiei şi acumulările anuale [1], conform relaţiei:

$$T = \frac{I}{A} \tag{1}$$

La nivelul unei întreprinderi, în locul acumulărilor anuale, care cuprind şi impozitul pe circulaţia mărfurilor, se utilizează beneficiul anual (B), obţinut prin scăderea din preţul producţiei marfă (Pr) a costului de producţie (C):

$$T = \frac{I}{B} = \frac{I}{Pr - C} \tag{2}$$

Modelul expus în continuare porneşte de la relaţia (2), care corelează termenul de recuperare de investiţia de modernizare şi costul de fabricaţie. Sînt avute în vedere instalaţiile industriale energointensive, frecvente în industria chimică şi metalurgică, la care consumurile de energie şi de materii prime energetice (gaz metan, petrol etc.) sînt predominante în costul de fabricaţie (la fabricaţia amoniacului, costul materiei prime şi al energiei constituie, în medie, peste 95% din costul de fabricaţie).

În această fază a analizei, s-au făcut unele ipoteze simplificatoare, pentru a reduce numărul variabilelor care intervin:

— preţul energiei şi al produsului finit a fost considerat constant, deşi, în mod real, pe plan mondial, cele două preţuri fluctuează (pentru anumite perioade de timp această ipoteză este valabilă);

— producţia instalaţiei a fost considerată constantă;

— costul de fabricaţie a fost aproximat cu costul energiei;

— a fost avută în vedere numai investiţia referitoare la reducerea consumului de energie;

— nu se vor face calcule de actualizare a investiţiilor, deoarece o caracteristică a acţiunilor de modernizare o constituie termenul redus de recuperare a fondurilor avansate (pe plan mondial, în industria chimică, este uzual un termen de recuperare de maximum doi ani [3]).

Avîndu-se în vedere reducerea globală a consumului de energie, trebuie amintit faptul că, la majoritatea produselor, consumul specific de energie a avut o evoluţie „naturală", caracterizată printr-o scădere rapidă, exponenţială, într-o primă perioadă, urmată apoi de o scădere foarte lentă către limita teoretică (determinată pe baza ecuaţiilor termodinamice) şi o stabilizare în jurul unei valori practice.

De exemplu, în cazul sintezei amoniacului, consumul specific de energie a scăzut în decurs de 85 de ani de peste 28 de ori, de la 850 GJ/tNH_3 la aproximativ 30 GJ/tNH_3 (fig. 1), în prezent considerîndu-se minimul practic probabil în jurul valorii de 28 GJ/t NH_3.

Ţinînd cont de cele spuse, se poate aprecia că, efectuînd o investiţie pentru modernizarea unei instalaţii energointensive, consumul specific de energie (Y) va scădea de la o valoare iniţială (Y_0) pînă la o valoare superioară limitei practice (Y_m).

Cu ajutorul modelului expus în continuare se va putea determina care este valoarea optimă, din punct de vedere economic, pînă la care poate fi redus consumul specific al unui produs prin realizarea unei investiţii pentru modernizare.

Dependenţa dintre consumul specific de energie (Y) şi investiţia pentru modernizare (I) se poate exprima cu ajutorul unei relaţii exponenţiale de forma (fig. 2):

$$Y = Y_m + (Y_0 - Y_m) \cdot \exp.\ (-\alpha I) \tag{3}$$

Parametrul α reprezintă un coeficient de elasticitate care caracterizează modul cum o instalaţie răspunde la o investiţie pentru modernizare.

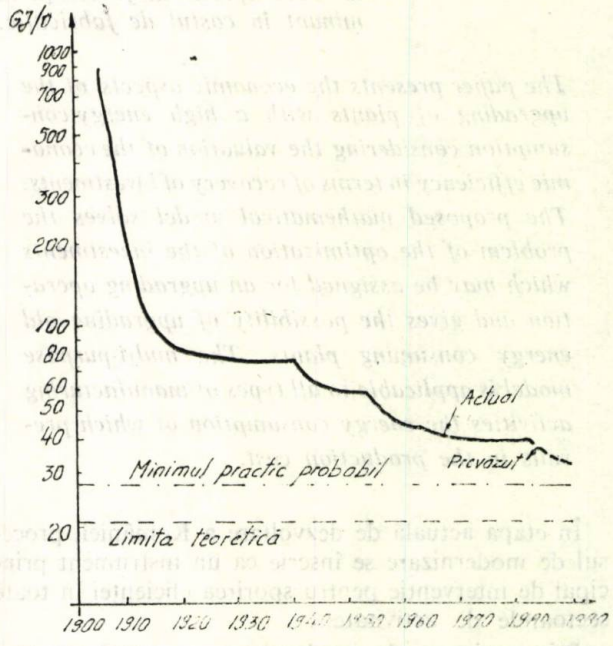


Fig. 1. Evoluţia consumului specific de energie la fabricarea amoniacului.

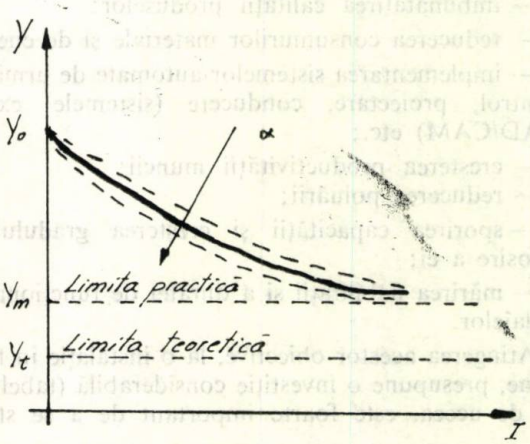


Fig. 2. Dependenţa consumului specific de energie de volumul investiţiilor pentru modernizare.

Valorile mai reduse ale parametrului sînt specifice instalațiilor „rigide" la care efectuarea unei investiții considerabile are ca rezultat o diminuare de mică amploare a consumului specific de energie. În contrast, instalațiile „flexibile" la care parametrul are valori ridicate permit o reducere substanțială a consumului specific de energie cu o investiție redusă.

În relația (2), beneficiul este determinat ca diferență între prețul producției (considerat constant prin ipoteză) și costul de fabricație, care este variabil în funcție de consumurile specifice:

$$B = Pr - C \tag{3'}$$

Avînd în vedere că se va aproxima costul total cu costul energiei (materia primă cu înalt conținut energetic și energia provenită din exterior), atunci va rezulta relația:

$$C = Y \cdot P_y \cdot Q \tag{4}$$

unde:

Q este producție fizică, t;
P_y — costul energiei, lei/GJ.

Deoarece Q și P_y sînt considerate constante (prin ipoteză) costul va depinde de modificarea consumului specific de energie. Notînd produsul $Q \cdot P_y$ cu a și $P_r = b$, relația (3') devine:

$$B = b - a \cdot Y \tag{5}$$

adică o relație liniară între beneficiu (B) și consumul specific de energie (Y). Această dependență liniară semnifică faptul că producătorii care înregistrează cel mai scăzut consum specific de energie vor obține beneficiul maxim (B_M), iar ceilalți producători vor obține beneficii mai reduse sau vor înregistra pierderi.

În cazul concret, cînd se dispune de beneficiul inițial al unei instalații (B_0), consumul specific de energie (Y_0), respectiv beneficiul maxim (B_M) și consumul specific aferent (Y_m), se va putea trasa dreapta de ecuație:

$$B = b - a \cdot Y \text{ (fig. 3)}$$

Dispunînd de două puncte $A(Y_m;\ B_M)$ și $B(Y_0;\ B_0)$ se va obține:

$$\frac{Y - Y_0}{Y_m - Y_0} = \frac{B - B_0}{B_m - B_0}$$

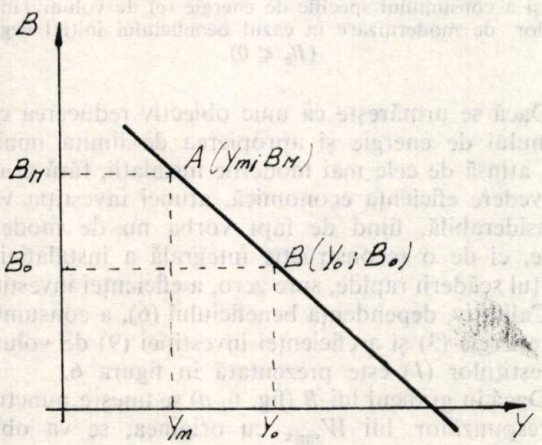


Fig. 3. Dependența beneficiului de consumul specific de energie.

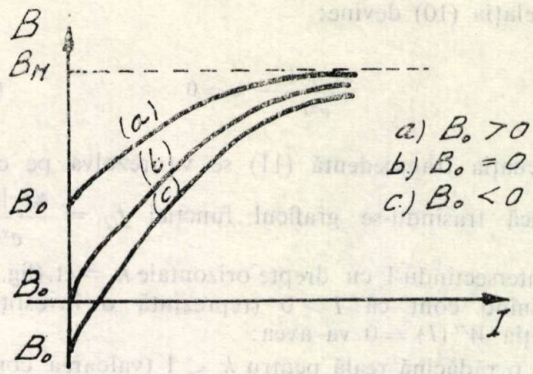


Fig. 4. Dependența beneficiului anual de investiția pentru modernizare.

sau, după efectuarea calculelor:

$$B = -\frac{B_M - B_0}{Y_0 - Y_m} \cdot Y + \frac{Y_0 \cdot B_M - B_0 \cdot Y_m}{Y_0 - Y_m} \tag{6}$$

Din relațiile (3) și (6) rezultă dependența beneficiului (B) de investiția pentru modernizare (I):

$$B = B_M - (B_M - B_0) \cdot \exp.\ (-\alpha I) \tag{7}$$

În figura 4 au fost trasate curbele corespunzătoare relației (7) în trei variante: beneficiu inițial pozitiv (cazul a), nul (cazul b) și negativ (cazul c).

Se constată ceea ce era previzibil: pe măsură ce investiția pentru modernizare crește, avînd ca efect direct reducerea consumului de energie, beneficiul tinde să se apropie de beneficiul maxim (B_M) obținut de producătorii care înregistrează consumul minim de energie (Y_m).

Cu aceste elemente pregătitoare se pot discuta implicațiile unei investiții pentru modernizare prin prisma termenului de recuperare a investițiilor. Nu va fi folosit termenul de recuperare în mod direct așa cum rezultă din formula (2) ci inversul acestuia care reprezintă de fapt indicatorul eficienței investițiilor:

$$W_1 = \frac{1}{T} = \frac{DB}{I} (\text{ani}^{-1}) \tag{8}$$

în care DB este sporul de beneficiu obținut după modernizare.

În scopul de a ușura urmărirea calculelor, se va utiliza indicatorul de eficiență a investițiilor, calculat cu ajutorul beneficiului total (calculele nu sînt influențate, deoarece beneficiul inițial B_0 este considerat constant):

$$W = \frac{B}{I} = \frac{B_M - (B_M - B_0)\ \exp.\ (-\alpha I)}{I} \tag{9}$$

Volumele de investiții (I) pentru care eficiența (W) este maximă, se găsesc printre soluțiile ecuației $W'(I) = 0$.

După efectuarea calculelor rezultă:

$$W'(I) = \frac{\alpha I + 1}{e^{\alpha I}} - \frac{B_M}{B_M - B_0} = 0 \tag{10}$$

Termenul $B_M/(B_M - B_0)$ este constant, deoarece depinde de datele inițiale B_M și B_0. Acest termen se va nota cu k.

Relaţia (10) devine:

$$\frac{\alpha I + 1}{e^{\alpha I}} - k = 0 \qquad (11)$$

Ecuaţia transcedentă (11) se va rezolva pe cale grafică trasîndu-se graficul funcţiei $f_{(I)} = \frac{\alpha I + 1}{e^{\alpha I}}$ şi intersectîndu-l cu drepte orizontale $k = \text{ct.}$ (fig. 5).

Ţinînd cont că $I > 0$ (reprezintă o investiţie), ecuaţia $W'(I) = 0$ va avea:

— o rădăcină reală pentru $k \leqslant 1$ (valoarea corespunzătoare lui I^*);

— nici o rădăcină reală pentru $k > 1$.

a. Înegalitatea $k \leqslant 1$ corespunde cazurilor cînd beneficiul iniţial este negativ sau nul (curbele *b* şi *c* din fig. 4).

$$k = \frac{B_M}{B_M - B_0} \leqslant 1$$

$$B_M \leqslant B_M - B_0 \Rightarrow B_0 \leqslant 0$$

Atunci cînd beneficiul iniţial este negativ sau nul curba eficienţei investiţiilor are un extrem (fig. 6) în punctul I^* care este o soluţie a ecuaţiei $W'(I) = 0$. Graficul taie axa OI în punctul $I_p = \frac{1}{\alpha} \ln \frac{1}{k}$, iar în punctul I_s care este soluţia ecuaţiei $W''(I) = 0$, graficul schimbă curbura tinzînd spre zero.

Analizînd curba care reprezintă dependenţa lui W de I, se constată existenţa a trei zone distincte:

— zona I; $I \in (0; I_p)$

Investiţia este redusă ca valoare, fiind cuprinsă între zero şi valoarea I_p, iar beneficiul este negativ, ceea ce face ca eficienţa investiţiilor să înregistreze valori negative foarte mari. În punctul I_p, eficienţa este nulă, deoarece beneficiul obţinut pe seama investiţiei anulează beneficiul iniţial negativ;

— zona II; $I \in (I_p; I_s)$, valoarea investiţiei este cuprinsă între I_p şi I_s.

Eficienţa investiţiilor creşte rapid, înregistrînd o valoare maximă în punctul I^* (soluţia ecuaţiei $W'(I) = 0$) şi apoi scade. În punctul I_s se anulează derivata a II-a a lui W ($W''(I) = 0$) şi graficul îşi schimbă curbura;

— zona III; $I > I_s$.

Crescînd investiţia peste valoarea I_s are loc o scădere rapidă a eficienţei investiţiei şi o reducere a consumului specific de energie care se apropie de limita minimă.

Situaţia în care beneficiul iniţial este negativ corespunde instalaţiilor vechi, care funcţionează cu mari consumuri energetice. În aceste cazuri, există o valoare a investiţiei I^* prin care se realizează o reducere a consumului de energie la o valoare optimă Y^* ($Y_0 > Y^* > Y_m$), iar eficienţa investiţiilor este maximă.

O investiţie mai mică decît I_p, deşi are ca efect reducerea consumului, nu este utilă, deoarece beneficiul rămîne negativ, deci se lucrează în pierdere.

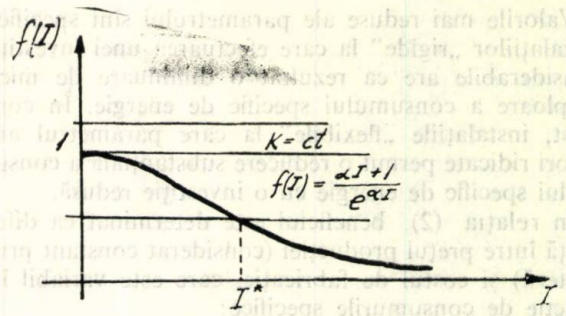


Fig. 5. Rezolvarea pe cale grafică a ecuaţiei $W'(I) = 0$.

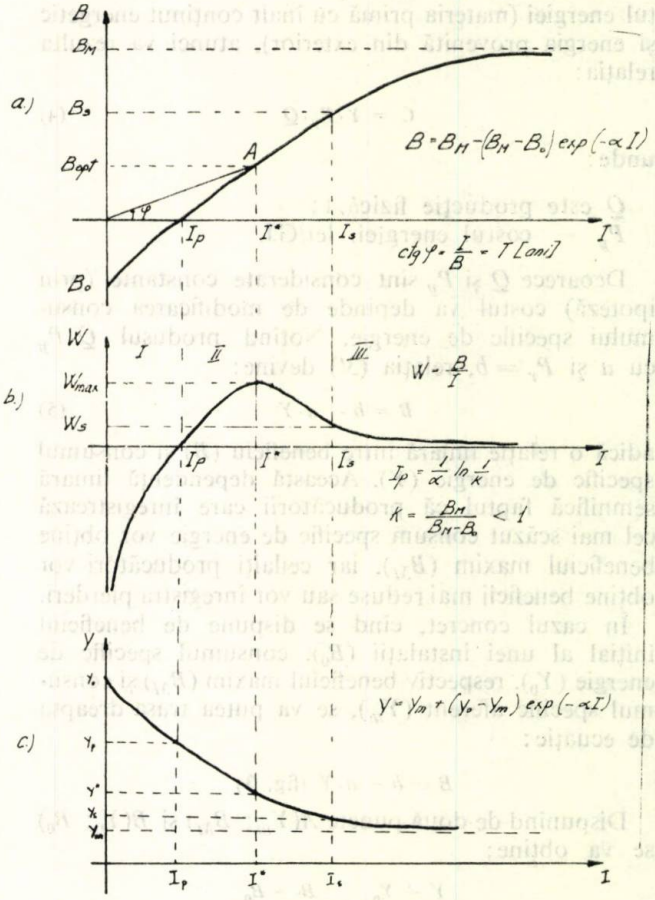


Fig. 6. Dependenţa beneficiului (*a*), a eficienţei investiţiilor (*b*) şi a consumului specific de energie (*c*) de volumul investiţiilor de modernizare în cazul beneficiului iniţial negativ ($B_0 \leqslant 0$).

Dacă se urmăreşte ca unic obiectiv reducerea consumului de energie şi apropierea de limita minimă Y_m atinsă de cele mai moderne instalaţii, fără a avea în vedere eficienţa economică, atunci investiţia va fi considerabilă, fiind de fapt vorba nu de modernizare, ci de o reconstrucţie integrală a instalaţiei cu preţul scăderii rapide, spre zero, a eficienţei investiţiei.

Calitativ, dependenţa beneficiului (6), a consumului de energie (3) şi a eficienţei investiţiei (9) de volumul investiţiilor (I) este prezentată în figura 6.

Dacă în graficul lui B (fig. 6, *a*) se uneşte punctul A corespunzător lui $W_{\max}$ cu originea, se va obţine ctg. $\varphi = \frac{I^*}{B \text{ opt}}$, adică tocmai termenul de recu-

perare a investițiilor, calculat conform relației (2). În acest caz, termenul *B*opt reprezintă beneficiul optim, la care va ajunge instalația, corespunzător eficienței maxime a investițiilor și termenului de recuperare minim (T^*). Termenul de recuperare este minim, deoarece el este inversul eficienței investițiilor care în punctul I^* admite un maxim $\left(T^* = \frac{1}{W_{max}}\right)$.

Dacă termenul de recuperare T^* se încadrează în limita de (2—2,5) ani, comparabilă cu cea uzuală pe plan mondial atunci se poate efectua investiția I^* pentru modernizare; în cazul în care este depășită substanțial această limită, atunci orice altă valoare diferită de I^* va avea o eficiență mai redusă și implicit un termen de recuperare mai mare decît T^*.

b. Inegalitatea $k > 1$ corespunde unui beneficiu inițial pozitiv și ecuația $W'(I) = 0$ nu are rădăcini reale:

$$k = \frac{B_M}{B_m - B_0} > 1 \quad \text{și deci} \quad B_0 > 0$$

În această situație, eficiența investițiilor (W) nu are un extrem. Cele trei curbe sînt prezentate în figura 7.

Se constată următoarele:

— beneficiul și consumul de energie evoluează odată cu creșterea investițiilor, ca și în cazul precedent. Consumul de energie scade asimptotic către Y_m, iar beneficiul crește asimptotic B_M;

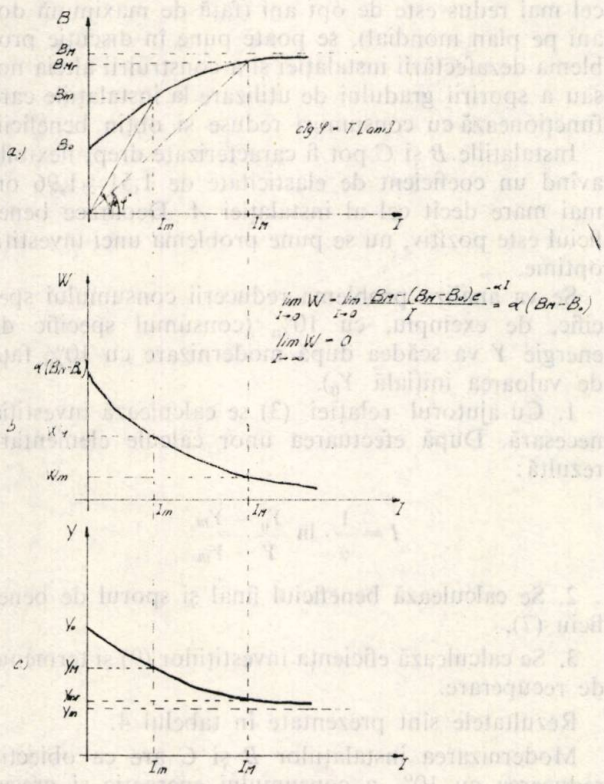


Fig. 7. Dependența beneficiului (*a*), a eficienței investițiilor (*b*) și a consumului specific de energie (*c*) de volumul investițiilor de modernizare în cazul beneficiului inițial pozitiv ($B_0 > 0$).

— eficiența investițiilor scade asimptotic de la o valoare inițială maximă la zero, avînd valori mai mari atunci cînd diferența dintre B_M și B_0 este mai ridicată, adică se pornește de la beneficii mai reduse ca valoare.

Aceste curbe descriu situația unor instalații construite recent, care sînt supuse procesului de modernizare.

Nu se poate aprecia oportunitatea unei investiții doar prin prisma indicatorului de eficiență a investițiilor, deoarece acesta scade destul de rapid odată cu sporirea volumului de fonduri investite.

Problema de a determina oportunitate unei investiții de modernizare se poate rezolva în felul următor: se impune ca termenul de recuperare a investițiilor să fie comparabil cu cel practicat pe plan mondial (2—2,5 ani) și se trasează dreapta cu coeficientul unghiular $\operatorname{tg} \varphi = \frac{1}{T}$ (de exemplu, dacă $T = 2$ ani, atunci $\operatorname{tg} \varphi = \frac{1}{2}$). Intersecția ei cu curba $B(I)$ determină punctul M de coordonate (I_1; B_1) care semnifică faptul că dacă se ia decizia de a efectua o investiție, atunci beneficiul va spori de la B_0 la B_1, consumul de energie va scădea de la Y_0 la Y_1, iar eficiența investițiilor va fi W_1.

Această sumă va fi recuperată, în condiții normale de activitate (nu au loc mari modificări de prețuri ale energiei sau ale produsului final, nu au loc întreruperi îndelungate ale producției etc.), într-o perioadă de doi ani de zile.

Generalizînd, dacă se consideră un termen de recuperare mai larg, atunci se va obține un interval, cuprins între dreptele $B_1 = I \cdot \operatorname{tg} \varphi'$ și $B_2 = I \cdot \operatorname{tg} \varphi''$, în care se poate investi cu siguranță de a recupera banii în perioada de timp impusă.

Se obține astfel o plajă de valori (I_m, I_M) între care se poate efectua investiția și un interval de valori pentru eficiența investițiilor (W), beneficiul (B) și consumul de energie (Y).

În acest mod, în funcție de obiectivele urmărite (minimizarea consumului de energie, maximizarea beneficiului sau mărimea fondului disponibil de investiții) se pot alege diverse variante de modernizare.

Tratarea din punct de vedere matematic a corelației dintre termenul de recuperare, valoarea investiției de modernizare și consumul specific de energie (parametru caracteristic instalațiilor energointensive) a ținut seamă de unitățile de măsură în care se exprimă acești indicatori și de legăturile matematice rezultate din considerarea investiției de modernizare ca variabilă independentă.

Termenul de recuperare a fondurilor investite se măsoară, de regulă, în ani (în unități de timp), datorită faptului că se raportează valoarea investiției totale la beneficiul anual, dar mai poate fi interpretat și ca raport între unități de măsură valorice. În acest caz, termenul de recuperare arată cîți lei trebuie investiți pentru obținerea unui leu beneficiu anual.

Eficiența investițiilor fiind egală cu inversul termenului de recuperare, va avea ca unități de măsură ani^{-1}, în primul caz, sau procente, în al doilea caz.

Pentru a facilita înțelegerea metodei de determinare a variantei optime de modernizare a instalațiilor energointensive, se va proceda la analiza unor situații care pot apărea în procesul de modernizare.

Astfel, se presupun datele din tabelul 2, care se referă la trei instalații de producere a amoniacului.

Tabelul 2

PARAMETRII INIȚIALI AI INSTALAȚIILOR DE PRODUCERE A AMONIACULUI CARE VOR FI SUPUSE PROCESULUI DE MODERNIZARE

	Simbol matematic folosit	Instalația *A*	Instalația *B*	Instalația *C*
Beneficiul inițial, mil. $/an	B_0	−7,3	2,03	7,25
Consumul specific de energie, GJ/tNH_3	Y_0	66,01	49,16	45,83
Coeficientul de elasticitate, mil. $\$^{-1}$	α	0,025	0,0378	0,049

Instalația *A* funcționează cu un consum ridicat de energie și înregistrează pierderi (beneficiu negativ). Coeficientul de elasticitate scăzut o încadrează în categoria instalațiilor „rigide". În acest caz se poate determina o valoare a investiției de modernizare pentru care termenul de recuperare este minim, iar eficiența maximă. Determinarea lui I^* se face pe cale grafică (fig. 8), astfel:

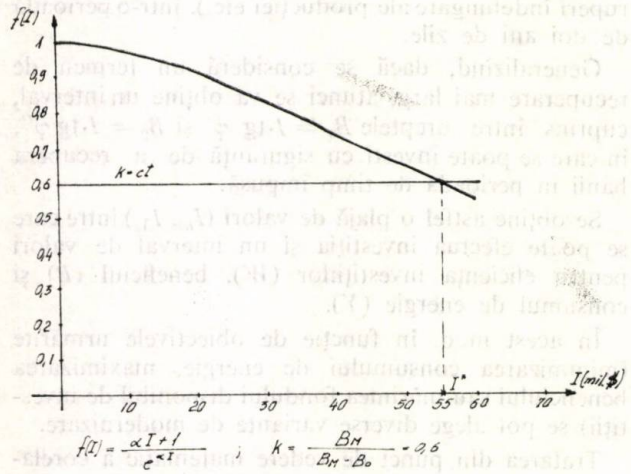


Fig. 8. Determinarea investiției optime I^* pe cale grafică.

1. Se calculează $k = \frac{B_M}{B_M - B_0} = \frac{11}{11 + 7,3} = 0,601 \sim 0,6$ (s-a estimat beneficiul maxim, corespunzător consumului minim de energie $Y_0 = 28$ GJ/t NH_3, la o valoare de 11 mil. $).

2. Se trasează prin puncte funcția $f(I) = (\alpha I + 1)/e^{\alpha I}$ și dreapta orizontală $k = 0,6$.

3. Intersecția celor două curbe determină investiția corespunzătoare eficienței maxime (I^*):

$$I^* = 55,0 \text{ mil. } \$$$

$$W_{max} = 11,59\% \text{ (relația 9)}$$

$$T^* = \frac{1}{W_{max}} = 8,26 \text{ ani}$$

4. Se calculează investiția minimă care permite anularea beneficiului negativ inițial:

$$I_p = (1/\alpha) \ln (1/k) = \frac{1}{0,025} \ln \frac{1}{0,60} = 20,43 \text{ mil. } \$$$

5. Se calculează, cu relațiile prezentate în model:
— consumul specific de energie după modernizare(3)
— sporul de beneficiu și beneficiul total (7)

Rezultatele sînt prezentate în tabelul 3.

S-au efectuat calcule pentru două valori ale investiției de modernizare, cea care asigură eficiența maximă ($I^* = 55,0$ mil. $) și cea care permite anularea pierderii inițiale ($I_p = 20,43$ mil. $). Ambele valori sînt mari și pot fi considerate limitele între care este eficientă o investiție de modernizare la instalația *A*, deoarece o investiție mai mică decît I_p nu rezolvă problema pierderilor, iar o altă investiție mai mare decît I^* va avea o eficiență mai redusă decît cea maximă și, implicit, un termen de recuperare mai mare de opt ani.

Se poate constata disproporția dintre efortul de investiție considerabil și efectele rezultate (consumurile specifice de energie devin comparabile cu cele ale instalațiilor *B* și *C*, în cazul efectuării investiției de 55,0 mil. $), termenul mare de recuperare și eficiența investițiilor redusă (deși în cazul instalației *A* valoarea eficienței investițiilor de 11,59% este maximă, ea este mult inferioară celei înregistrate la instalațiile *B* și *C*).

La acest tip de instalație apar cu claritate limitele valorice ale procesului de investiții în scopul modernizării. Deoarece sumele minime necesare unei investiții eficiente sînt ridicate, iar termenul de recuperare cel mai redus este de opt ani (față de maximum doi ani pe plan mondial), se poate pune în discuție problema dezafectării instalației și a construirii alteia noi sau a sporirii gradului de utilizare la instalațiile care funcționează cu consumuri reduse și obțin beneficii.

Instalațiile *B* și *C* pot fi caracterizate drept flexibile avînd un coeficient de elasticitate de 1,51÷1,96 ori mai mare decît cel al instalației *A*. Deoarece beneficiul este pozitiv, nu se pune problema unei investiții optime.

Se va analiza problema reducerii consumului specific, de exemplu, cu 10% (consumul specific de energie *Y* va scădea după modernizare cu 10% față de valoarea inițială Y_0).

1. Cu ajutorul relației (3) se calculează investiția necesară. După efectuarea unor calcule elementare rezultă:

$$I = \frac{1}{\alpha} \cdot \ln \frac{Y_0 - Y_m}{Y - Y_m}$$

2. Se calculează beneficiul final și sporul de beneficiu (7).

3. Se calculează eficiența investițiilor (9) și termenul de recuperare.

Rezultatele sînt prezentate în tabelul 4.

Modernizarea instalațiilor *B* și *C* are ca obiectiv reducerea cu 10% a consumului energetic și presupune investiții mult mai reduse, ca valoare, față de instalația *A*. În același timp, se înregistrează o eficiență a investițiilor de nivel mediu și o recuperare

Tabelul 3

EFECTELE ECONOMICE ALE MODERNIZĂRII INSTALAȚIEI *A*

	Simbol matematic folosit	Valoarea investiției de modernizare	
		I^* = 55 mil. $	I_p = 22,43, mil. $
Sporul de beneficiu anual, mil. $/an	*DB*	13,5	7,3
Beneficiul total anual, mil. $/an	*B*	6,37	0
Consumul final de energie, GJ/tNH_3	*Y*	37,6	50,80
Reducerea consumului de energie, %		43,0	23,0
Termenul de recuperare, ani	*T*	8,63	—
Eficiența investițiilor, %	*W*	11,58	0

Tabelul 4

EFECTELE MODERNIZĂRII INSTALAȚIILOR *B* și *C*

	Simbolul matematic folosit	Instalația *B*	Instalația *C*
Reducerea consumului de energie, %		10	10
Consumul final de energie, GJ/t NH_3	*Y*	44,25	41,25
Investiția necesară, mil $	*I*	7,0	6,0
Sporul de beneficiu anual, mil.$/an	*DB*	2,61	0,95
Beneficiul final anual mil.$/an	*B*	4,63	8,2
Eficiența investițiilor, %	*W*	66,17	136
Termenul de recuperare, ani	*T*	1,51	0,73

rapidă, în primul an după modernizare la instalația *C* și în al doilea an la instalația *B*, a sumelor investite. Pe baza acestor elemente se poate aprecia ca oportună efectuarea modernizării instalațiilor *B* și *C*.

Analizînd efectele modernizării celor trei instalații (tabelele 3 și 4), se poate afirma că este mult mai eficient din punct de vedere economic de a investi sumele disponibile, care au un caracter limitat, în acțiuni de modernizare a instalațiilor, „flexibile", care funcționează cu consumuri specifice de energie moderate și înregistrează beneficii.

Renunțarea de a moderniza instalațiile vechi, „rigide", care funcționează cu mari consumuri de energie, înregistrînd pierderi, și dezafectarea lor se înscriu în procesul mai amplu de lichidare a pluralismului tehnologic, adică de înlăturare a tehnicilor vechi și de generalizare a tehnicilor avansate.

Acest fenomen de eliminare a pluralismului tehnologic este considerat [5] ca definitoriu pentru restructurările tehnice și tehnologice care au loc în toate țările socialiste și în celelalte țări în curs de dezvoltare care au încheiat industrializarea și se află în etapa specifică a consolidării industriale.

Aplicarea studiului matematic în analiza eficienței economice a investițiilor de modernizare a instalațiilor energointensive, specifice industriei chimice, metalurgice, materialelor de construcții etc., permite luarea unor decizii fundamentate științific, pe baza legăturii organice dintre indicatori.

Principiile matematice ale metodei expuse indică, pe baza analizei termenului de recuperare în interdependență cu valoarea investiției de modernizare și consumul specific de energie, următoarele concluzii:

— modernizarea unor instalații vechi, „rigide", care funcționează cu mari consumuri energetice și înregistrează pierderi, este eficientă din punct de vedere economic doar în anumite limite. O investiție prea mică nu rezolvă situația pierderilor iar una prea mare are o eficiență scăzută și un termen de recuperare mare, punîndu-se problema unei noi capacități;

— instalațiile „flexibile" care funcționează cu consumuri de energie moderate și obțin beneficii pot fi modernizate în condiții de rentabilitate ținîndu-se cont de sumele disponibile și de mărimea termenului de recuperare în condițiile unei eficiențe a investițiilor de nivel mediu.

Notații

T — termenul de recuperare, ani
I — investiția pentru modernizare, mil. $
A — acumulările anuale după modernizare, mil. $/an
B — beneficiul anual după modernizare, mil. $/an
Q — producția fizică, t.
P — prețul de producție, mil. $/an
Y — consumul specific de energie, GJ/t
P_y — costul energiei, $/GJ
W — eficiența investițiilor, ani^{-1} sau %
DB — sporul de beneficiu, mil. $
α — coeficientul de elasticitate, mil. $\$^{-1}$

Notă: indicatorii valorici au fost exprimați în dolari, deoarece exemplul considerent a fost construit pe baza datelor din literatură. Se pot folosi, pentru aplicațiile concrete, orice unități monetare.

Bibliografie

1. I. ROMÂNU, I., „Econometrie", Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1975.
2. * * * Hydrocarbon Processing, oct. 1986, p. 330 și feb. 1987, p. 71.
3. * * * Nitrogen, nr. 143, 1983, p. 32.
4. HEATH, R., și MULCKHUYSE, I., The World Band Technical Paper, Washington, nr. 35, 1985.
5. BLAGA, I., Revista Economică, nr. 2, 1988, p. 18.

Intrat în redacție: 2.X.1987

HORIA MIHAI MOȚIT
IOAN NISTOR

Extinderea utilizării rotametrelor folosind curbele de conversie. Calculul și desenarea automată a scărilor de debit

C.Z.: 66.073.4

O largă extindere a utilizării rotametrelor s-a realizat în țară, prin elaborarea unei metode de etalonare analitică a acestora, pentru orice lichid sau gaz. Metoda pornește de la cunoașterea scărilor de debit ale aparatelor, stabilite experimental pentru apă și a curbelor de conversie determinate prin metode originale de către IAMC Otopeni. S-a realizat un program de calcul și desenare automată a scărilor de debit ale rotametrelor, program prezentat cu exemple de caz în cadrul articolului. Aplicarea programului a permis o precizie ridicată de calcul și reducerea considerabilă a timpului de realizare a scărilor de debit.

The practical application of rotameters has largely expanded in our country as a result of the development of an analytical calibration method for any liquid or gas. The method is based on the known flow scales (experimentally established for water) of the devices and on the known conversion curves determined by original methods at IAMC Otopeni. The research work performed has led to the implementation of a programme of calculation and automatic drawing of the flow scales of the rotameters. The article contains graphic examples of the programme. The programme gives very accurate calculation possibilities and significantly reduces the time necessary for the establishing of the flow scales.

В стране было осуществлено широкое распространение использования ротаметров за счет метода их аналитической калибровки для любой жидкости или газа, который был разработан. Этот метод основывается на том, что известны масштабы расхода для аппаратов, в также кривые конверсии, определенные при помощи оригинальных методов на предприятии ИАМК Отопень. Сотрудничество между этим предприятием и Бухарестским вычислительным центром привело к осуществлению программы расчетов и автоматического вычерчивания масштабов расхода для ротаметров, которые представлены в статье примерами. Применение этой программы позволило добиться повышенной точности расчетов и значительно снизить время на составление масштабов расхода.

1. Necesitatea determinării prin calculul de conversie a scărilor de debit ale rotametrelor

Debitmetrele cu secțiune de măsurare variabilă, denumite impropriu însă prescurtat rotametre se utilizează pe scară largă, atît în industrie cît și în activități de laborator, pentru măsurarea debitelor de lichide și de gaze.

Esențială pentru aceste aparate este determinarea scării de debit pentru fluidul (lichid sau gaz) de măsurat.

Determinarea experimentală a fiecărei scări de debit cu fluidul de lucru, avînd parametrii (densitate, viscozitate, temperatură, presiune) conform comenzii beneficiarului ar fi practic imposibilă. Această concluzie se impune, dată fiind multitudinea fluidelor ce sînt caracterizate de o varietate de valori ale parametrilor de stare (presiune, temperatură) și ale proprietăților fizice (corozivitate, toxicitate, volatilitate, inflamabilitate, pericol de explozie).

Față de această situație s-a impus ca o necesitate și s-a realizat un pas deosebit de important prin stabilirea metodei analitice de conversie pe baza căreia, pornindu-se de la parametrii fluidului de măsurat și scara de debit de referință a rotametrului (obținută experimental, cu un fluid ieftin și ușor accesibil, uzual apa), se determină scara de debit de lucru corespunzătoare, pentru fluidul de măsurat.

Această metodă analitică implică în afara aspectelor analitice și determinarea experimentală a unui pachet de curbe, denumite curbele de conversie ale rotametrului.

La I.A.M.C.-Otopeni, pe baza unor metode și instalații originale [1] s-au determinat deja curbele de conversie ale rotametrelor tip ROTROM-I Dn-15, 25, 40.

Pe baza algoritmului indicat în [2], Întreprinderea de Aparate de Măsură și Control (I.A.M.C.)-Otopeni

Ing. HORIA MIHAI MOȚIT, Întreprinderea de Aparate de Măsură și Control — Otopeni.
Mat. IOAN NISTOR, M.I.Ch.P. Centrul de Calcul — București.

în colaborare cu Centrul de Calcul-București (C.C.B.) al M.I.Ch.P. a realizat programul ROTROM de calcul și desen automat al scărilor de debit ale rotametrelor, funcție de densitatea, viscozitatea dinamică și temperatura de lucru ale fluidului de măsurat, și curbele de conversie, etalonarea experimentală a aparatelor făcîndu-se numai cu apă.

Informații suplimentare în legătură cu caracteristicile rotametrelor tip ROTROM-I se găsesc în [8].

Programul ROTROM permite stabilirea rapidă și riguroasă, printr-o analiză multiparametrică complexă (funcție de densitate, viscozitate, cădere de presiune pe aparat, rezistență fizico-chimică a reperelor în contact cu fluidul) și nu numai funcție de debit, a tipului de rotametru ce rezolvă comanda beneficiarului, cît și calculul și desenarea automată a scărilor de debit pentru debitmetrele ROTROM-I fabricate în țară de IAMC Otopeni.

2. Descrierea programului de calcul ROTROM

Programul ROTROM, cu schema logică prezentată în figura 1, constituie un prim pas în realizarea de programe pentru proiectarea și fabricația asistată de calculator (CAD/CAM) a rotametrelor. Programul se înscrie printre primele realizări din țară în domeniul proiectării și fabricației asistate de calculator a aparaturii de automatizare, în speță a debitmetrelor.

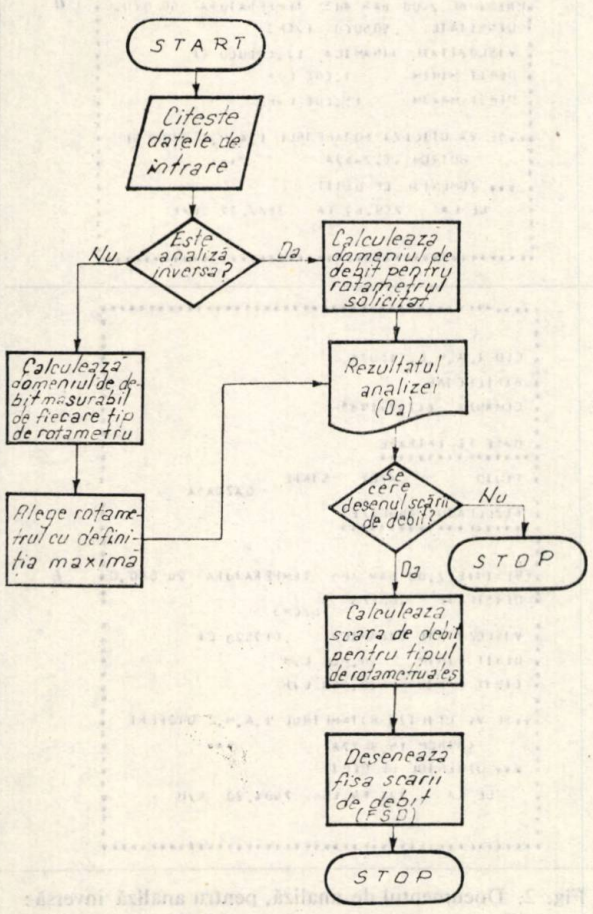


Fig. 1. Schema logică a programului de calcul ROTROM.

Utilizatorul programului ROTROM are posibilitatea realizării a două tipuri de analiză a comenzii beneficiarului: analiza inversă și analiza directă.

Analiza inversă este solicitată în cazul în care beneficiarul indică tipul rotametrului pentru care dorește determinarea scării de debit măsurabilă pentru un anumit fluid, caracterizat printr-o temperatură și o presiune, implicit printr-o valoare a densității și a viscozității.

Tipul rotametrului se transpune în impunerea tipului tubului de măsurare și a imersorului aferent.

Pentru acest tip de analiză, programul va calcula domeniul de debit măsurabil cu respectivul rotametru.

Dacă beneficiarul nu precizează tipul rotametrului, programul efectuează o *analiză directă*, adică alege tipul optim de rotametru din gama tipurilor de rotametre produse la IAMC, după criteriile care vor fi prezentate în continuare (fig. 3, *a* și *b*).

Programul ROTROM realizează succesiv următoarele operații:

1. Validarea datelor de intrare (codul unității de măsură, tipul analizei, densitatea, viscozitatea), operație efectuată la ambele tipuri de analize.

2. Corectarea dimensiunilor constructive ale reperelor cu rol funcțional în cadrul rotametrelor (tubul de măsurare și imersorul), în funcție de temperatura fluidului de lucru. Astfel, se corectează diametrul imersorului funcție de temperatură cu formula:

$$d_i(t) = d_i(20°C)[1 + \beta (t - 20)] \qquad (1)$$

unde:

$d_i(t)$ este diametrul imersorului la temperatura t;
$d_i(20°C)$ — diametrul imersorului la 20°C;
β — coeficientul de dilatare liniară al materialului din care este realizat imersorul;
t — temperatura de lucru a fluidului.

Operația se efectuează pentru ambele tipuri de analize.

3. Eliminarea din analiză a tipurilor de rotametre ce nu satisfac restricțiile prestabilite (diametru imersor, material de fabricație a imersorului, presiuni minime). Operația se efectuează pentru ambele tipuri de analize.

4. Calculul domeniului maxim de măsurare pentru fluidul dat, corespunzător fiecărui tip de rotametru rămas în discuție. În cazul analizei inverse, calculul domeniului maxim se realizează numai pentru rotametrul solicitat.

5. Alegerea din grupa de rotametre produse de IAMC a aparatului al cărui domeniu de măsură acoperă cu pondere procentuală maximă domeniul de măsurat solicitat de către utilizator.

Dacă există mai multe rotametre care asigură măsurarea domeniului utilizatorului, programul îl alege pe cel cu „definiția" cea mai mare (cel mai mic interval de debit de fluid corespunzător la un centimetru de scară). Alegerea rotametrului se efectuează numai în cazul analizei directe.

6. Tipărirea la imprimantă sub forma unui „Document de analiză" (DA) a primelor zece tipuri de debitmetre, în ordinea descrescătoare a definiției.

Acest clasament apare numai în cazul analizei directe. Producătorul rotametrelor analizează acest clasament şi hotăreşte tipul de aparat care va fi livrat beneficiarului. Pentru rotametrul care se livrează beneficiarului se întocmeşte documentul „Fişa scării de debit" (FSD).

În program sînt memorate, sub forma unor tablouri introduse prin instrucţiunea DATA, caracteristicile rotametrelor (denumiri, diametre imersor, diametrul tubului de sticlă, densitate imersor, masă imersor, presiuni maxime, căderi de presiune).

Datele de intrare ale programului sînt:

— codul comenzii;
— denumirea unităţii beneficiare;
— denumirea şi starea fluidului;
— temperatura de lucru a fluidului, °C;
— presiunea de lucru a fluidului, bar;
— densitatea fluidului, g/cm³;
— viscozitatea fluidului, cP;
— debitul minim şi maxim;
— unitatea de măsură pentru debit, m³/h, l/h, l/min, kg/h, kg/min;
— presiunea minimă şi maximă a fluidului, bar;
— presiunea atmosferică, bar;
— numărul de exemplare în care se execută fişa scării de debit.

Calculul scării de debit (*SD*) a unui rotametru se efectuează prin parcurgerea [conform 2 şi 4] a următorilor paşi:

a. Se calculează numărul de similitudine fluidică aferent fluidului şi respectivului rotametru, R_M, după formula:

$$R_M = \frac{3987{,}9}{\eta} \sqrt{m_i \rho \left(1 - \frac{\rho}{\rho_i}\right)} \qquad (2)$$

unde:

ρ este densitatea fluidului, g/cm³;
η — viscozitatea fluidului, cP;
m_i — masa imersorului, g;
ρ_i — densitatea imersorului, g/cm³.

b. Pentru o serie de înălţimi date, h_i, $i = 1, 2, \ldots m$ se determină valorile $(\alpha_M^i)_{i=1,2\ldots m}$ din curbele de conversie ale respectivului rotametru. Curbele de conversie redau o relaţie funcţională de forma:

$$\alpha_M = f(R_M, h) \qquad (3)$$

c. Se calculează valorile debitelor de fluid Q_i, $i = 1, 2, \ldots m$ corespunzătoare înălţimilor h_i ale imersorului faţă de scara de debit după formula:

$$Q_i = \frac{\alpha_M^i d \sqrt{m_i \cdot \rho \left(1 - \frac{\rho}{\rho_i}\right)}}{0{,}8886876} \qquad (4)$$

unde:

d_i este diametrul imersorului, mm;
m_i — masa imersorului, g;
ρ — densitatea fluidului, g/cm³;
ρ_i — densitatea imersorului, g/cm³.

d. Pentru calculul debitului de fluid Q pentru o altă înălţime $h \in (h_i, h_{i+1})$ se interpolează liniar şi se obţine:

$$Q = Q_i + \frac{h - h_i}{h_{i+1} - h_i}(Q_{i+1} - Q_i) \qquad (5)$$

e. Procedînd astfel se determină scara de debit a rotametrului sub forma unei funcţii de forma:

$$\Omega : [h_1, h_m] \to \mathbf{R}$$

Valoarea $\Omega(h_1)$ este debitul minim de fluid ce poate fi măsurat cu rotametrul respectiv, iar $\Omega(h_m)$ este debitul maxim.

f. Funcţie de tipul solicitării, rularea programului, conform schemei funcţionale, se finalizează cu:

1. Tipărirea unui „Document de analiză" (DA), ce redă clasamentul tipurilor de rotametre ce pot rezolva comanda beneficiarului, indicîndu-se domeniul de măsură şi procentul de asigurare a domeniului de măsură solicitat, pentru fiecare rotametru în parte.

În figurile 2 *a* şi *b*, 3 *a* şi *b* se prezintă „Documentul de analiză" care cuprinde informaţiile referi-

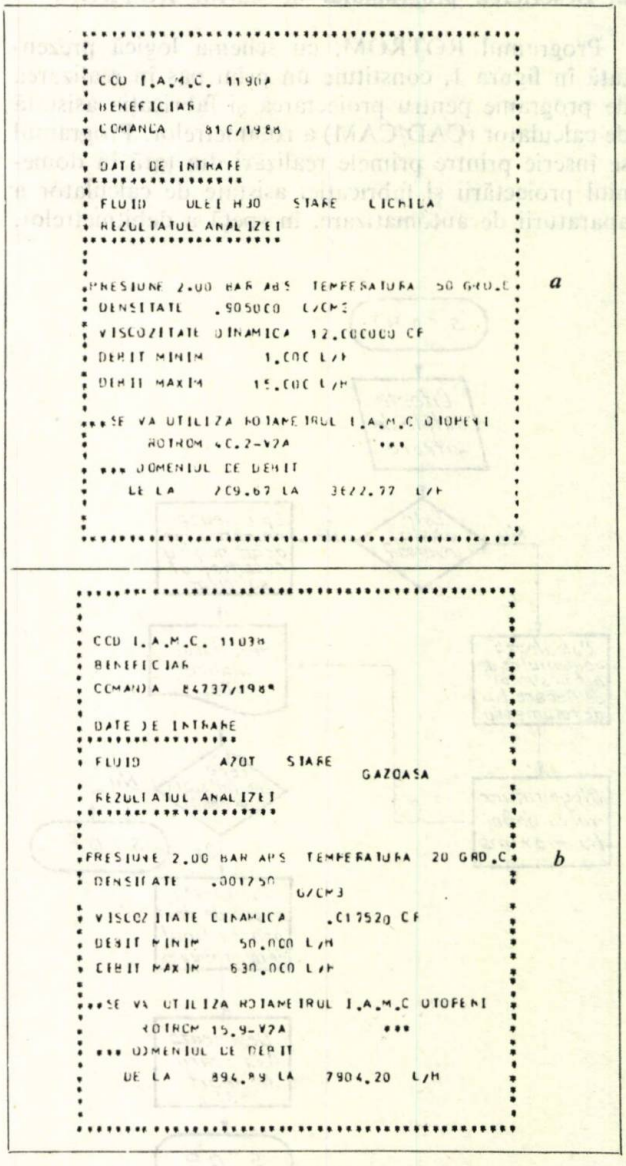


Fig. 2. Documentul de analiză, pentru analiză inversă:
a — (ex. 1 pentru un lichid);
b — (ex. 2 pentru un gaz).

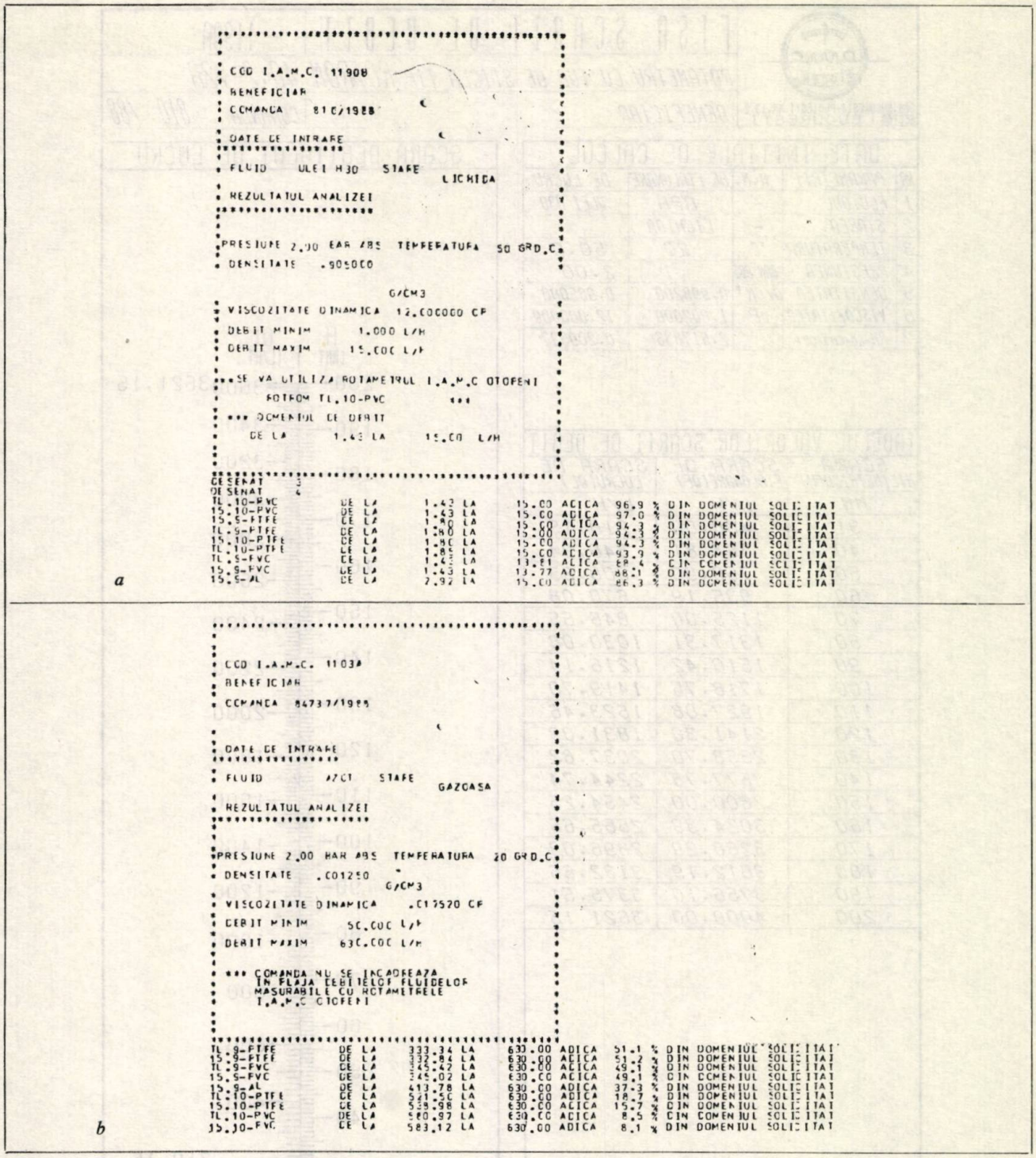


Fig. 3 Documentul de analiză, pentru analiză directă:
a — (ex. 1 pentru un lichid); b — (ex. 2 pentru un gaz).

toare la beneficiarul rotametrului, proprietăţile fluidului de lucru şi, funcţie de rezultatul analizei efectuate, poate apărea unul din următoarele mesaje:

— SE VA UTILIZA ROTAMETRUL, numele rotametrului;

— PLUTITORUL SOLICITAT NU ESTE ADECVAT;

— NU SE POATE CALCULA APARATUL SOLICITAT — VERIFICAŢI DENSITATEA;

— NUMĂR DE ROTAMETRU INCORECT;

— COD UM ERONAT;

— COMANDA NU SE ÎNCADREAZĂ ÎN DOMENIUL DE PRESIUNI INDICAT.

Dacă apare primul mesaj, se indică domeniul de debit ce poate fi măsurat cu rotametrul indicat în mesaj.

2. Desenarea „Fişei scării de debit" (FSD), care conţine atît un tabel cu valorile debitului funcţie de înălţimea plutitorului, cît şi nomograma scării de debit.

SOS. BUCURESTI-PLOIESTI KM.13.2 SECTOR 1 BUCURESTI	FISA SCARII DE DEBIT	1190A
	ROTAMETRU CU TUB DE STICLA TIP ROTROM 40.2-V2A	
	BENEFICIAR	COMANDA 810 /88

DATE INITIALE DE CALCUL

NR	PARAMETRII	U.M.	DE ETALONARE	DE LUCRU
1	FLUIDUL	–	APA	ULEI H30
2	STAREA	–	LICHIDA	
3	TEMPERATURA	°C	20	50.0
4	PRESIUNEA	BAR ABS	1	2.00
5	DENSITATEA	G/CM³	0.998200	0.905000
6	VISCOZITATEA	cP	1.002000	12.000000
7	RH (G/CM3/CP)		2.617836	0.209537

TABELUL VALORILOR SCARII DE DEBIT

SCARA MILIMETRICA(H)	SCARA DE ETALONARE(QE)	SCARA DE LUCRU(QL)
MM	L/H	L/H
31	400.00	210.15
40	564.81	346.94
50	750.00	500.63
60	935.19	670.08
70	1125.00	846.55
80	1317.31	1030.08
90	1510.42	1216.14
100	1718.75	1419.70
110	1927.08	1623.46
120	2141.30	1831.03
130	2358.70	2037.82
140	2577.78	2244.74
150	2800.00	2454.25
160	3024.39	2665.65
170	3268.29	2896.03
180	3512.19	3132.66
190	3756.10	3375.51
200	4000.00	3621.15

PROGRAMAT	M.I.CH.-C.C.B.	
DESENAT	AUTOMAT	C.C.B.
VERIFICAT ETALONARE CU APA		
VERIFICAT	ING.	
APROBAT	ING.SEF	
DATA	25.05.88	

SCARA DEBITULUI DE LUCRU

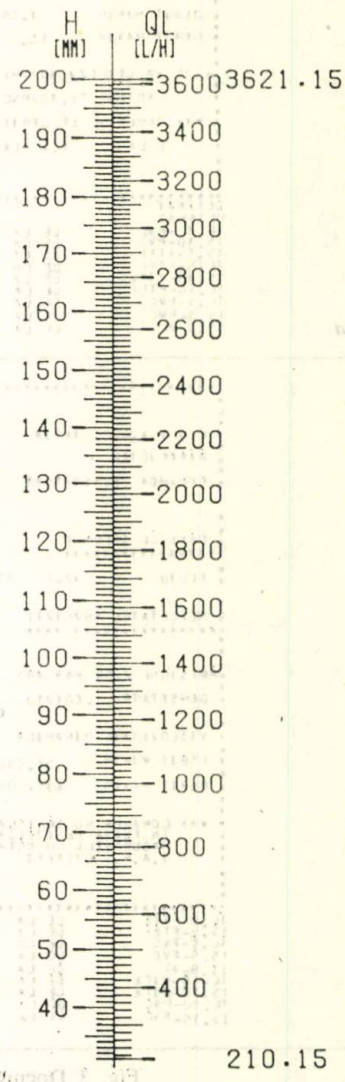


Fig. 4 A. Fişa scării de debit (ex. 1 pentru un lichid).

SOS.BUCURESTI-PLOIESTI KM.13.2 SECTOR 1 BUCURESTI	FISA SCARII DE DEBIT	1103B
	ROTAMETRU CU TUB DE STICLA TIP ROTROM 15.9-V2A	
	BENEFICIAR	COMANDA 84737 /88

DATE INITIALE DE CALCUL

NR	PARAMETRII	U.M.	DE ETALONARE	DE LUCRU
1	FLUIDUL	-	APA	AZOT
2	STAREA	-	LICHIDA	GAZOASA
3	TEMPERATURA	°C	20	20.0
4	PRESIUNEA	BAR ABS	1	2.00
5	DENSITATEA	G/CM³	0.998200	0.001250
6	VISCOZITATEA	cP	1.002000	0.017520
7	RH (G/CM3/CP)		2.616150	5.665146

TABELUL VALORILOR SCARII DE DEBIT

SCARA MILIMETRICA(H)	SCARA DE ETALONARE(QE)	SCARA DE LUCRU(QL)
MM	L/H	L/H
30	25.00	894.53
40	37.19	1286.54
50	49.39	1677.94
60	61.88	2076.89
70	74.38	2461.57
80	86.88	2843.23
90	99.38	3238.81
100	112.03	3635.56
110	124.68	4028.78
120	137.34	4421.47
130	150.00	4814.03
140	163.70	5238.68
150	177.40	5663.30
160	191.10	6087.56
170	205.07	6519.25
180	219.57	6965.78
190	234.06	7412.46
200	248.55	7860.16
201	250.00	7904.93

PROGRAMAT	M.I.CH.-C.C.B.	
DESENAT	AUTOMAT	C.C.B.
VERIFICAT ETALONARE CU APA		
VERIFICAT	ING.	
APROBAT	ING.SEF	
DATA	25.05.88	

SCARA DEBITULUI DE LUCRU

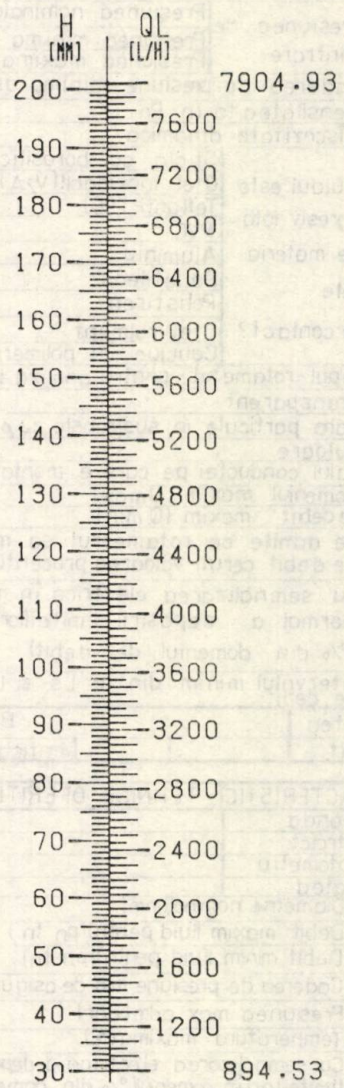


Fig. 4 B. Fişa scării de debit (ex. 2 pentru un gaz).

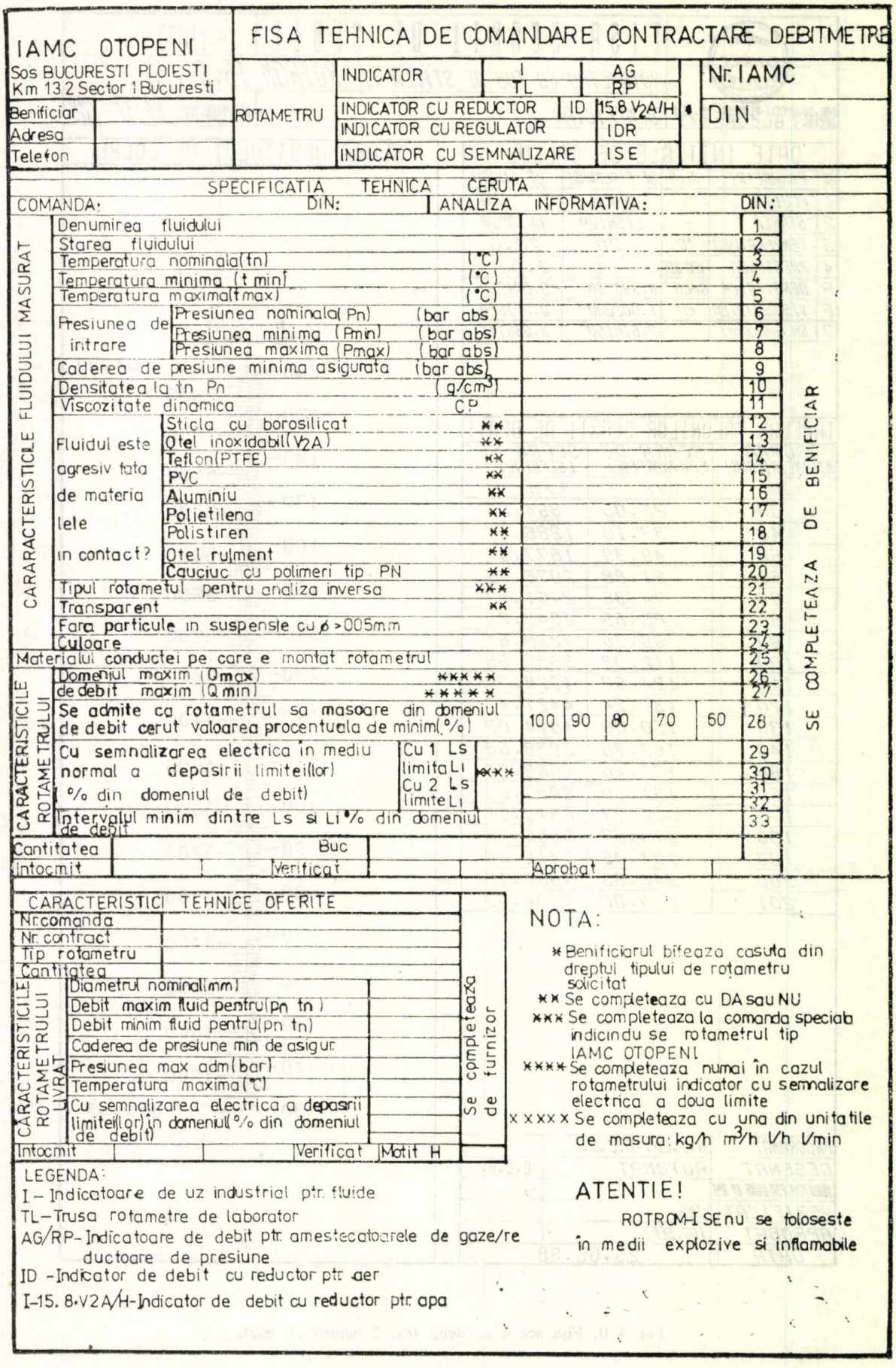


Fig. 5. Fişa tehnică de comandare contractare debitmetre.

În figura 4 A se prezintă fișa scării de debit pentru un lichid (ulei), iar în figura 4 B este prezentată fișa scării de debit pentru un gaz (azot).

Desenul fișei scării de debit se realizează pe un echipament de trasare, plotter de tip CALCOMP (748 flatbed + 925 controller), conectat off-line la calculatorul FELIX C-512.

Programul ROTROM este scris în limbajul FORTRAN IV și este implementat pe calculatoare de tip Felix C-256, Felix C-512, Felix C-1024. Timpul de execuție a unei analize directe sau inverse este în medie de 2 min., iar timpul de realizare a desenului la plotter este de 14 min.

3. Exploatarea programului (cu exemple de caz)

Pentru a fi posibilă stabilirea tipului de rotametru care în mod optim rezolvă doleanțele beneficiarului, producătorul IAMC-Otopeni a elaborat un „Formular de comandare și contractare" (fig. 5), care cuprinde minimul de date tehnice ce caracterizează eficient și complet condițiile de operare ale aparatului.

Beneficiarii completează datele „Specificației tehnice" prevăzute de „Formularul de comandare și contractare". Aceste date sînt verificate de producător, și dacă se stabilește compatibilitatea lor cu performanțele rotametrelor ROTROM sînt transpuse, conform unei machete, pe un formular de prelucrare date. Acest formular este transmis de IAMC — Otopeni la C.C.B. al M.I.Ch.P. Datele sînt perforate pe cartele și prelucrate pe calculator prin programul ROTROM.

În cazul unei analize inverse, răspunsul are forma din figura 2 *a* sau figura 2 *b* și suplimentar un număr de desene ale scării de debit, corespunzător numărului de rotametre de același tip comandate de beneficiar.

În figurile 3 *a* și 3 *b*. sînt prezentate documentele ce redau rezultatele analizelor directe (DA), efectuate cu ajutorul programului ROTROM.

În cazul analizei directe, programul ROTROM oferă răspunsul la întrebarea „rotametrele produse de IAMC-Otopeni acoperă domeniul de debit solicitat de utilizator?". Răspunsul apare în forma prezentată în figurile 3 *a* și 3 *b*. Figura 3 *a* prezintă documentul rezultatului analizei directe pentru un lichid (ulei), iar figura 3 *b*, pentru un gaz (azot). Serviciul desfacere al IAMC Otopeni analizează acest document și comandă la Centrul de Calcul — București efectuarea analizei inverse și desenele fișei scării de debit pentru rotametrul ales.

4. Concluzii și perspective

Programul de calcul ROTROM a devenit o verigă importantă în fabricația asistată de calculator a rotametrelor românești de tip ROTROM-I.

În următoarea etapă, programul ROTROM va fi implementat și pe minicalculatoare de tip CORAL și INDEPENDENT.

Pentru a ușura sarcina beneficiarului, se are în vedere extragerea valorilor densității și viscozității fluidelor dintr-o bază de date cu proprietățile fizico-chimice ale substanțelor, bază de date care este în curs de realizare la Centrul de Calcul — București al M.I.Ch.P.

Bibliografie

1. * * * Brevete R.S.R. nr. 76751, 1981 și nr. 79363, 1982.
2. MOȚIT, H. M. Utilizarea teoriei similitudinii pentru calculul scărilor rotametrelor, A 8-a Conferință asupra fluidelor, București, 1980.
3. MOȚIT, H. M., Revista A.M.C. București, nr. 33, 1983 p. 98.
4. MOȚIT, H. M. Contribuții teoretice și practice privind proiectarea optimală a rotametrelor. A 5-a Conferință internațională de controlul sistemelor și informatică, București, 1983.
5. BALTAC, V., ș.a. „Calculatoare electronice, grafică interactivă și prelucrarea imaginilor" Ed. Tehnică, București, 1985.
6. * * Manual 1005. Calcomp Software Reference Manual.
7. * * * Manual 1006, Programming Calcomp Electromechanical Plotters.
8. MOȚIT, H. M. Revista ENERG, București, 1986, p. 265.

Intrat în redacție: 14.1.1988.

brevete

PROCEDEU DE OBȚINERE A 3-CLOR-4-METOXI-CIANURII DE BENZIL

Brevet R.S.R. nr. 92580

Invenția se referă la obținerea 3-clor-4-metoxi-4-cianurii de benzil, intermediar în sinteza medicamentului Alclofenac (Mervan)-medicament cu acțiune antireumatică și antiinflamatoare.

Produsul se obține prin reacția de cianurare a 3-clor-4-metoxiclorurii de benzil cu soluție apoasă de cianură de sodiu în dimetilformamidă timp de 2 h și 30 min — 3 h, la 40—42°C.

Invenția are următoarele avantaje:

— se lucrează cu cianură de sodiu;

— se lucrează cu dimetilformamidă în loc de dimetilsulfoxid;

— sînt eliminate extracțiile cu eter.

Dosar nr. 120341
Data înregistrării: 11.10.85
Data publicării: 30.10.87
Int. Cl.[3]: CO7C121/78

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, Centrul Cluj-Napoca
Titular: Întreprinderea „Terapia, Cluj-Napoca

COMPOZIȚIE RODENTICIDĂ

Brevet R.S.R. nr. 93284

Compoziția rodenticidă, conform invenției pe bază de complex molecular acenaften: dinitro-*o*-crezol, 1:1 este constituită din 15-25 părți complex molecular acenaften: dinitro-*o*-crezol 1:1, 1-7 părți lactoză, 93-99 lapte praf și 5—10 părți pîine, părțile fiind exprimate în greutate.

Compoziția, conform invenției, prezintă avantajul unei activități rodenticide rapide și selective.

Dosar nr. 121308
Data înregistrării: 23.12.85
Data publicării: 31.12.87
Int. Cl[4].: AO1N25/12

Titular: Centrul de Chimie, Timișoara

CONSTANTIN MĂRUȚOIU
DAN GHEBAN
MARIA CONDOR
LIDIA GHEBAN

Separarea și indentificarea unui amestec de aminoacizi utilizați în practica medicală prin cromatografia pe strat subțire

C.Z.: 543.544:547.965

În lucrare sînt prezentate rezultatele obținute la separarea unui amestec de aminoacizi perfuzabili „Aminomel" pe plăci de celuloză — R utilizînd tehnica bidimensională multiplă. Limita de detecție este de 10—0,1 μg/spot.

The paper presents the results obtained by the separation of a perfusable aminoacids mixture „Aminomel" on R-cellulose plates by the multiple bidimensional method. The detection margin is of 10—0,1 μg/spot.

В работе представлены результаты, полученные при разделении смеси аминокислот для капельного внутривенного введения « Аминомел » на пластинках из целлюлозы-R с использованием двухразмерной многократной техники. Предел чувствительности 10—0,1 μг/спот.

Cromatografia pe strat subțire (C.S.S.), datorită posibilităților multiple de utilizare, s-a dezvoltat într-un ritm accelerat în ultimii ani, fiind întîlnită în toate laboratoarele de chimie anorganică, chimie organică, biologice, biochimice, farmaceutice sau cele care se ocupă de poluarea mediului. În analiza materialelor biologice: sînge, ser, plasmă etc., această metodă este utilizată cu succes la depistarea diferitelor maladii.

Separarea aminoacizilor prin cromatografia pe strat subțire s-a făcut pe straturi de silicagel [1], silicagel—G [2], alumină [3], celuloză [4, 5], Sephadex G-25 [6, 7], straturi impregnate cu schimbători de ioni [8—10], cu sulfat de cupru [11], straturi cu tuf vulcanic [12] etc.

Fazele mobile utilizate la separarea aminoacizilor au fost alese în funcție de faza staționară folosită și sînt compuse din amestecuri de solvenți, ca: *n*-butanol — acid acetic — apă (4:1:5 v/v), piridină — metiletilcetonă — apă (15:70:15 v/v), propanol — apă (7:3 v/v), metanol — apă — piridină (80:20:4, v/v), butanol — acid formic — apă (75:15:10 v/v), propanol — amoniac 8,8% (8:2 v/v [4], acid clorhidric 0,5 N, acid clorhidric 1 N conținînd 10% metanol sau etanol, 2-metil-2-propanol — acid acetic — apă (25:6:10 v/v), 2-metil-2-propanol — butanonă — propanol — apă (1:1:1:1 v/v) [13], cloroform — metanol — amoniac (30:30:7,5 v/v) [14], *n*-butanol — acetonă — acid acetic — apă (35:35:7:23 v/v) [15]. Toate aceste separări au folosit tehnica unidimensională la temperatura camerei și presiune normală, la diferite presiuni [16, 17], în gradienți de temperatură [18] sau gradienți programați de temperatură [19].

Amestecurile cu mulți aminoacizi au fost separate prin cromatografia pe strat subțire bidimensională. În acest caz, cele mai bune rezultate s-au obținut pe straturi de silicagel și celuloză, utilizînd ca faze mobile diferite amestecuri de solvenți ca: *terț*-butanol — metanol — piridină — acid formic — apă (33:43:9,6:0,4:20 v/v) în prima direcție și metanol — piridină — acid formic — apă (70:9,6:0,4:20 v/v) în direcția secundă [20] sau piridină — dioxan — amoniac — apă (35:35:15:15 v/v) în prima direcție și *n*-butanol — acetonă — acid acetic — apă (35:35:7:23 v/v) în direcția a doua [15].

Vizualizarea aminoacizilor s-a făcut prin stropirea plăcilor developate cu o soluție 0,2% ninhidrină în alcool etilic și activare la 120 °C timp de 10 min [1, 12], sau cu o soluție formată din 0,2% ninhidrină în etanol absolut, 10 ml acid acetic și 2 ml de 2, 4,6-colidină [5]. H a z a i și colaboratorii [8] folosesc ca reactiv de vizualizare o soluție preparată din 5 g ninhidrină, 1 g acetat de cadmiu, 95 ml etanol 96%, 5 ml acid acetic glacial și 4 volume la această soluție alcoolică de tetraclorură de carbon ce conține 10% colidină. C h i e n H s i a o - C h e n g și colaboratorii [21] ajung să detecteze 1 ng de aminoacizi, utilizînd ca reactiv de vizualizare acid ftalic sau fluorescamină. Soluții 0,01% de acridin-N-oxid în clorură de metilen sau 0,01% de 9-formil acridină în clorură de metilen [19], respectiv soluții 0,1% de derivați ai 9-izotiocianatoacridină în clorură de metilen [22] și examinare în lumină UV.

În această lucrare, s-au stabilit condițiile optime de separare a unui amestec de aminoacizi utilizați în practica medicală (Aminomel) prin cromatografia pe strat subțire, utilizînd plăci cu celuloză — R.

Partea experimentală

S-au preparat straturi subțiri cu o grosime de 0,30 mm, depuse pe plăci de sticlă cu dimensiuni de 20×20 cm, folosind celuloză — R (Institutul de Chimie, Cluj-Napoca) și un liant pe bază de carboximetilceluloză, în proporție de 2%. Developările s-au efectuat în camere cromatografice normale, prin tehnica ascendentă bidimensională multiplă, folosind ca fază mobilă piridină — dioxan — amoniac — apă

Dr. chim. CONSTANTIN MĂRUȚOIU, Institutul de Chimie, Cluj-Napoca.
Dr. med. MARIA CONDOR și stud. DAN GHEBAN, Institutul de Medicină și Farmacie, Cluj-Napoca. Facultatea de Medicină.
Stud. LIDIA GHEBAN, Universitatea din Cluj-Napoca, Facultatea de Tehnologie Chimică.

(35:35:15:15 v/v) în prima direcție și *n*-butanol — acetonă — acid acetic — apă (35:35:7:23 v/v) în direcția a doua. Aminoacizii studiați, prezenți în produsul perfuzabil Aminomel (Gratz — Austria) sînt următorii: glicină, arginină, triptofan, prolină, histidină, asparagină, lisină, valină, serină, alanină, metionină, izoleucină, fenilalanină, treonină, tirosină, leucină și *n*-acetiltirosină.

Soluții standard 0,1% în apă distilată la care s-au adăugat 1 ml % HCl 1N și 1 ml % alcool izopro-

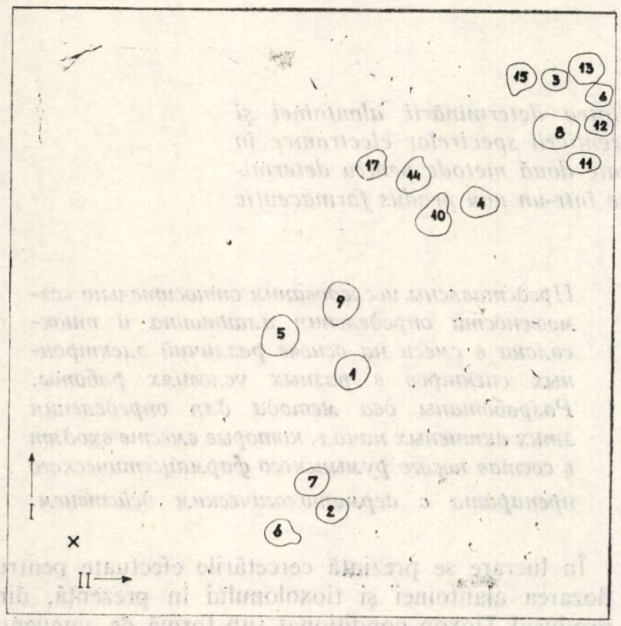


Fig. 1 Cromatograma aminoacizilor standard separați pe celuloză-R prin tehnica bidimensională multiplă:

1 — glicină; *2* — arginină, *3* — triptofan; *4* — prolină; *5* — histidină; *6* — asparagină; *7* — lisină; *8* — valină; *9* — serină; *10* — alanină; *11* — metionină; *12* — izoleucină; *13* — fenilalanină; *14* — treonină; *15* — tirosină; *16* — leucină; *17* — *n*-acetiltirosină.

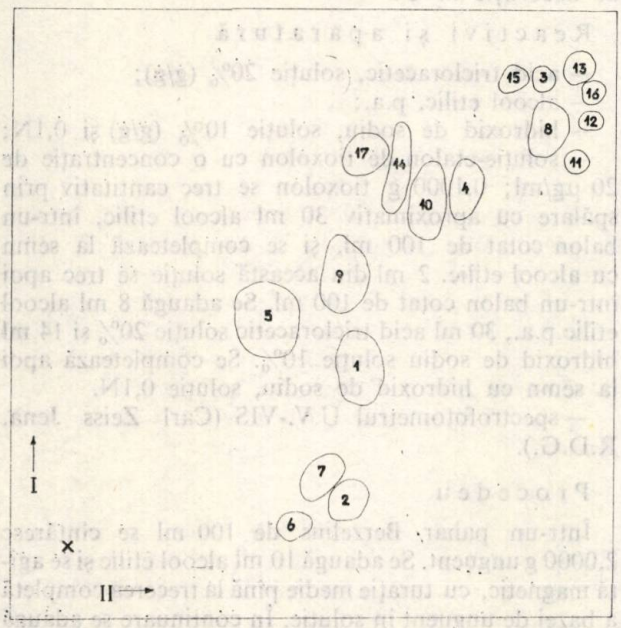


Fig. 2 Cromatograma aminoacizilor din preparatul perfuzabil „Aminomel" separați pe celuloză-R din tehnica bidimensională multiplă:

1 — glicină; *2* — arginină; *3* — triptofan; *4* — prolină; *5* — histidină; *6* — asparagină; *7* — lisină; *8* — valină; *9* — serină; *10* — alanină; *11* — metionină; *12* — izoleucină; *13* — fenilalanină; *14* — treonină; *15* — tirosină; *16* — leucină; *17* — *n*-acetiltirosină.

pilic, din aminoacizii menționați au fost aplicate pe plăci cu ajutorul unei micropipete Brand. Plăcile au fost lăsate să migreze 10 h, după care s-au scos, s-au uscat și s-au introdus din nou la migrat, unde s-au lăsat timp de 8 h în primul developant. Aceeași metodologie și același timp de migrare a fost utilizat și la developarea în direcția a doua (10 h prima și 8 h a doua developare). După developare, plăcile cromatografice se pulverizează cu o soluție 0,5% ninhidrină în alcool etilic și se activează la 100°C timp de 15 min. Aminoacizii apar ca spoturi colorate pe fondul alb al plăcii. Vizualizarea s-a făcut, de asemenea, cu o soluție 0,01% de 9-formilacridină în clorură de metilen și examinare în lumină UV. Rezultatele obținute sînt redate în figura 1.

Pentru a verifica această metodă la separarea aminoacizilor prezenți în preparatul Aminomel (Gratz-Austria), s-a procedat prin a aplica o probă de 5 μl din preparat cu ajutorul unei micropipete Brand pe o placă cu celuloză — R. S-a efectuat developarea și vizualizarea în modul descris anterior. Rezultatele obținute sînt redate în figura 2.

Discuții și concluzii

Așa cum reiese din figurile 1 și 2, cei 17 aminoacizi au fost separați grupîndu-se în patru grupe. În prima grupă, se află asparagină (6), lisină (7) și arginină (2), în grupa a doua glicină (1), histidină (5) și serină (9), în grupa a treia prolină (4), alanină (10), treonină (14) și *n*-acetil-tirosină (17), iar în ultima grupă se află triptofan (3), valină (8), metionină (11), izoleucină (12), fenilalanină (13), tirosină (15) și leucină (16). Prin această metodă, utilizînd ca fază staționară celuloza — R, iar ca fază mobilă amestecurile de solvenți piridină — dioxan — amoniac — apă în prima direcție de migrare și *n*-butanol — acetonă — acid acetic — apă în direcția a doua, s-a separat și s-a evidențiat un număr de 17 aminoacizi prezenți în preparatul perfuzabil „Aminomel" la limita de detecție vizuală 10—0,1 μg/spot.

Bibliografie

1. MUTSCHKER, E., Arch. Pharmac., nr. 292, 1959, p. 610.
2. FAHMY, A. R., NIEDERWIESER, A., PATAKI, G. și BRENNER, M., Helv. Chim. Acta, nr. 44, 1961, p. 2022.
3. MOTIER, M., Mizt Lebensmittelunters Hygiene, **49**, 1958, p. 454.
4. WOLLENWEBER, P., J. Chromatogr., **9**, 1962, p. 369.
5. PILLAY, D.T.N. și RAFIA-MEHDI, J. Chromatogr., **47**, 1970, p. 119.
6. DETERMANN, H., Experentia, **18**, 1962, p. 430.
7. WIELAND, T. și DETERMANN, H., Experentia, **18**, 1962, p. 431.
8. HAZAI, I., ZOLTAN, S., SALAT, J. și FERENCZI, S., J. Chromatogr., **102**, 1974, p. 245.
9. PAHUJA, A. și REID, T., J. Liquid Chromatogr., **6**, 1983, p. 127.
10. SRIVASTAVA, S. P., DUA, V. K. și GUPTA, K., Chromatographia **12**, 1979, p. 605.
11. SRIVASTAVA, S. P., BUSHAN, R. și CHAUHAV, R., J. Liquid Chromatogr., **7**, 1984, p. 1359.
12. SÂRBU, C., HODISAN, T., LITEANU, C. și MĂRUȚOIU, C., Rev. Chim. (București), **31**, nr. 4 1980, p. 288.
13. DALE, T. și COURT. E., Chromatographia, **14**, 1981, p. 617.
14. CHMEL, K., Coll. Czech. Chem. Commun, **37**, 1972, p. 3064.
15. GÖTZ, W., SACHS, A. și WIMMER, H., „Thin-layer Chromatography" Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, 1980.
16. KALASZ, H. și NAGY, J., J. Liquid Chromatogr., **4**, 1981, p. 985.
17. ABRAHAM, M., POLYAK, B., SZAJANI, B. și BOROSS, L., J. Liquid Chromatogr., **6**, 1983, p. 2635.
18. GOCAN, S. și KYRI, C., Rev. Roumaine Chim., **19**, 1974, p. 1957.
19. MĂRUȚOIU, C., SÂRBU, C. și VLASSA, M., Analysis **15**, 1987, p. 508.
20. MEUNIER, R. L. și MEUNIER, S., Chromatographia, 12, 1979, p. 773.
21. CHIEN HSIAO-CHENG și FANG CHI-CANG, Sheng Wu Hua Hsueh Yu Sheng Wu Wu Li Chin Chan, 30, 1979, p. 73 Chem. Abstr., 931980, 145630 k.
22. SÂRBU, C., MĂRUȚOIU, C., VLASSA, M. și LITEANU, C., Talanta, **34**, 1987, p. 438.

Intrat în redacție: 16.X.1987

SULTANA NIȚĂ
ANTOANETA VOICULESCU
ALEXANDRU CHIRIȚĂ

Determinarea alantoinei din produse farmaceutice

C.Z.: 547.783:543.42

Se prezintă studiile privind posibilitatea determinării alantoinei și tioxolonului în amestec pe baza diferențierii spectrelor electronice în diferite condiții de lucru. Sînt elaborate două metode pentru determinarea acestor principii active, asociate într-un nou produs farmaceutic românesc, cu acțiune dermatologică.

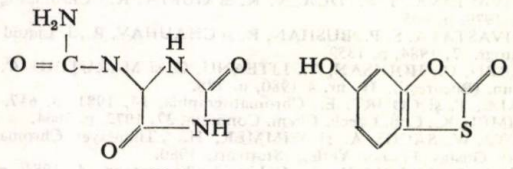
The paper presents the possibility of allantoin and thioxolone determination by electronic spectra under different working conditions. The quantitative analytical methods for the determination of associated active principles in a new pharmaceutical dermatological Romanian product are described.

Представлены исследования относительно возможности определения алантоина и тиоксолона в смеси на основе различий электронных спектров в разных условиях работы. Разработаны два метода для определения этих активных начал, которые вместе входят в состав нового румынского фармацевтического препарата с дерматологическим действием.

În terapeutica modernă, utilizarea alantoinei (5-ureidohidantoina) (I) cunoaște o extindere în ultimii ani în dermatologie și cosmetică, datorită proprietăților sale cicatrizante și cheratolitice.

Preocupați de diversificarea gamei de produse cu acțiune dermatologică, au fost studiate diverse asocieri ale alantoinei cu o serie de alte principii active, asocieri care să asigure efecte terapeutice optime în tratamentul diferitelor afecțiuni dermice.

În acest context se înscrie și realizarea produsului original Tioxon (condiționat sub formă de soluție, unguent și pulbere) obținut prin asocierea alantoinei cu tioxolonul (6-hidroxi-1,3-benzoxatiol-2-ona) (II), principiu activ care completează proprietățile cicatrizante și cheratolitice ale alantoinei, cu cele bacteriostatice și sebostatice de diminuare și inhibare a secreției sebacee excesive, produs deosebit de eficient în afecțiunile dermatologice seboreice:



(I) (II)

Datele reduse indicate în literatura de specialitate privind dozarea alantoinei și tioxolonului [1—9] nu se referă la produse farmaceutice care să conțină asociate aceste două principii active.

Chim. SULTANA NIȚĂ, farm. ANTOANETA VOICULESCU și dr. farm. ALEXANDRU CHIRIȚĂ, Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, București.

În lucrare se prezintă cercetările efectuate pentru dozarea alantoinei și tioxolonului în prezență, din produsul Tioxon condiționat sub formă de unguent.

Partea experimentală

A. *Determinarea tioxolonului prin spectrometrie de absorbție în UV*

Reactivi și aparatură

— acid tricloracetic, soluție 20% (g/g);
— alcool etilic, p.a.;
— hidroxid de sodiu, soluție 10% (g/g) și 0,1N;
— soluție-etalon de tioxolon cu o concentrație de 20 μg/ml; 0,1000 g tioxolon se trec cantitativ prin spălare cu aproximativ 30 ml alcool etilic, într-un balon cotat de 100 ml, și se completează la semn cu alcool etilic. 2 ml din această soluție se trec apoi într-un balon cotat de 100 ml. Se adaugă 8 ml alcool etilic p.a., 30 ml acid tricloracetic soluție 20% și 14 ml hidroxid de sodiu soluție 10%. Se completează apoi la semn cu hidroxid de sodiu, soluție 0,1N.
— spectrofotometrul U.V.-VIS (Carl Zeiss Jena, R.D.G.).

Procedeu

Într-un pahar Berzelius de 100 ml se cîntăresc 2,0000 g unguent. Se adaugă 10 ml alcool etilic și se agită magnetic, cu turație medie pînă la trecerea completă a bazei de unguent în soluție. În continuare se adaugă 25 ml acid tricloracetic soluție 20% și se agită magnetic încă 10 min. Se filtrează apoi prin hîrtie de filtru cu bandă albastră dublă, într-un balon cotat de 100 ml. Se spală filtrul cu 5 ml acid tricloracetic soluție 20%. Se adaugă apoi 14 ml hidroxid de sodiu soluție 10%

şi se completează la semn cu hidroxid de sodiu soluţie 0,1N.

Se măsoară absorbanţa soluţiei-probă şi a soluţiei-etalon la lungimea de undă $\lambda = 352$ nm, în cuve de cuarţ de 1 cm, faţă de hidroxid de sodiu, soluţie 0,1 N.

Conţinutul în tioxolon se calculează cu formula:

$$\text{tioxolon, } \% \text{ (g/g)} = \frac{0{,}2 \cdot A_p}{G \cdot A_{et}}$$

unde:

A_p este absorbanţa soluţiei-probă;
A_{et} — absorbanţa soluţiei-etalon;
G — cantitatea de probă luată în lucru, g.

B. *Determinarea tioxolonului prin spectrometrie de absorbţie în vizibil*

Reactivi şi aparatură

— acid sulfanilic;
— acid clorhidric, soluţie 1N;
— azotit de sodiu, soluţie 4% (proaspăt preparată);
— acid sulfamic, soluţie 5% (proaspăt preparată);
— acid sulfanilic diazotat: 0,20 g acid sulfanilic se dizolvă în 20 ml acid clorhidric, soluţie 1N, încălzind uşor. După răcirea soluţiei la o temperatură de circa 4°C, se adaugă în picături şi sub agitare continuă, 2 ml azotit de sodiu soluţie 4%. Se menţine 10 min la o temperatură de circa 4°C şi se adaugă apoi 1 ml acid sulfamic soluţie 5%. (Se prepară proaspăt).
— alcool etilic, p.a.;
— acid tricloracetic, soluţie 20% (g/g);
— hidroxid de sodiu, soluţie 1 N;
— soluţie-etalon tioxolon: 0,1000 g tioxolon se trec cantitativ într-un balon cotat de 100 ml, prin spălare cu aproximativ 30 ml alcool etilic şi se completează la semn cu alcool etilic. 5 ml din această soluţie se adaugă apoi într-un pahar Berzelius de 100 ml, în care s-au cîntărit în prealabil 5,0000 g bază de unguent (fără tioxolon şi fără alantoină). Se adaugă 5 ml alcool etilic şi se agită magnetic cu turaţie medie, pînă la trecerea completă a bazei de unguent în soluţie. În continuare, se adaugă 25 ml soluţie acid tricloracetic 20% şi se agită magnetic încă 10 min. Se filtrează apoi prin hîrtie de filtru cu bandă albastră dublă, într-un balon cotat de 100 ml. Se spală filtrul de două ori cu cîte 5 ml acid tricloracetic soluţie 20% şi se completează la semn cu alcool etilic. 20 ml din această soluţie se completează la 50 ml cu alcool etilic, într-un balon cotat (1 ml din această soluţie conţine 20 μg tioxolon);
— soluţie probă de analizat: într-un pahar Berzelius de 100 ml se cîntăresc 5,0000 g unguent. Se adaugă apoi 10 ml alcool etilic şi se procedează în continuare ca la prelucrarea soluţiei-etalon de tioxolon.
— fotocolorimetru SPEKOL (Carl Zeiss Jena R.D.G.).

Procedeu

În trei baloane cotate de 50 ml se adaugă 5 ml soluţie probă de analizat, 5 ml soluţie-etalon de tioxolon şi 5 ml apă (soluţia-martor). Se adaugă apoi în fiecare balon cîte 2 ml hidroxid de sodiu soluţie 1N şi după agitare se introduc baloanele într-un vas cu gheaţă. După răcirea soluţiilor la o temperatură circa de 4°C, se adaugă cîte 2 ml soluţie acid sulfanilic diazotat şi se menţin în continuare în gheaţă, timp de 45 min. După ce conţinutul baloanelor ajunge la temperatura camerei, acesta se diluează cu apă la semn şi se măsoară absorbanţele respective la lungimea de undă $\lambda = 432$ nm, în cuve de cuarţ de 1 cm, faţă de soluţia-martor.

Conţinutul în tioxolon se calculează cu formula:

$$\text{tioxolon, } \% \text{ (g/g)} = \frac{0{,}2 \cdot A_p}{G \cdot A_{et}}$$

C. *Determinarea alantoinei*

Reactivi şi aparatură

— hidroxid de sodiu, soluţie 2,5% şi 10% (g/v);
— acid clorhidric soluţie 7% (g/v);
— 2,4-dinitrofenilhidrazină, soluţie 0,1% în acid clorhidric soluţie 7% (g/v);
— soluţie-etalon alantoină: 0,1000 g alantoină se trec cantitativ într-un balon cotat de 100 ml, prin spălare cu aproximativ 30 ml apă, şi se completează apoi cu apă la semn. 5 ml din această soluţie se trec cantitativ într-un balon cotat de 100 ml. În continuare se adaugă 35 ml acid tricloracetic şi se completează cu apă la semn (1 ml soluţie astfel obţinută conţine 50 μg alantoină/ml);
— soluţie probă de analizat; într-un pahar Berzelius de 100 ml, se cîntăresc 5,0000 g unguent. Se adaugă apoi 10 ml apă şi se agită magnetic, cu turaţie medie, pînă la trecerea completă a bazei de unguent în soluţie. În continuare, se adaugă 25 ml soluţie acid tricloracetic şi se agită magnetic încă 10 min. Se filtrează apoi printr-un filtru cu bandă albastră, într-un balon cotat de 100 ml. Se spală filtrul de două ori cu cîte 5 ml acid tricloracetic soluţie 20% şi se completează cu apă la semn.

Procedeu

În trei eprubete se adaugă 2 ml soluţie-probă, 2 ml soluţie-etalon alantoină şi 2 ml apă (soluţia-martor). În fiecare eprubetă se adaugă cîte 2 ml hidroxid de sodiu, soluţie 2,5% şi se încălzesc apoi 15 min. pe baia de apă, în fierbere. Se adaugă în continuare cîte 1 ml soluţie 2,4-dinitrofenilhidrazină şi se continuă încălzirea încă 5 min. După răcire, soluţiile se trec cantitativ în trei baloane cotate de

25 ml, se adaugă cîte 5 ml hidroxid de sodiu soluție 10% și se completează cu apă la semn. Se filtrează dacă este cazul. După 10 min., se măsoară absorbanțele soluțiilor-probă și etalon la lungimea de undă $\lambda = 450$ nm, în cuve de cuarț de 1 cm, față de soluția-etalon.

Conținutul în alantoină se calculează cu formula:

$$\text{alantoină, \% (g/g)} = \frac{5 \cdot A_p}{G \cdot A_{et}}$$

Rezultate și discuții

Alantoina și tioxolonul s-au izolat din baza de unguent prin dizolvare în soluție de acid tricloracetic 20%, în care baza de unguent este insolubilă.

Ținînd seama de structura chimică a alantoinei și tioxolonului (conțin în moleculă cromofori), s-a studiat posibilitatea determinării acestora în prezență, pe baza diferențierii spectrelor electronice, în diferite condiții de lucru.

Atît alantoina, cît și tioxolonul, fiind substanțe ionizabile, s-a studiat influența *p*H-ului asupra spectrelor lor electronice de absorbție în ultraviolet.

Spectrele electronice înregistrate la diferite valori de *p*H sînt prezentate în figura 1.

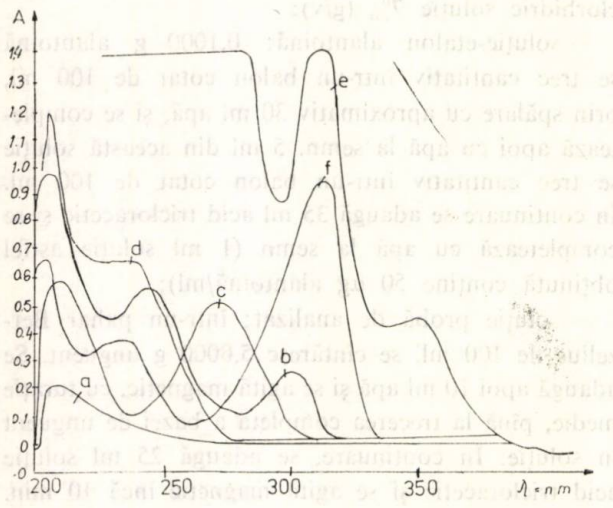


Fig. 1. Influența *p*H asupra spectrelor electronice ale alanteinei (*a*, *d*), tioxolonului (*b*, *e*) și nipaxginului (*f*).

Totodată, s-a studiat și posibilitatea eliminării interferenței determinate de prezența nipaginului în formulă (utilizat drept conservant), care, de asemenea, absoarbe în UV.

Așa cum se observă din figura 1, spectrul electronic al alantoinei în mediu acid (*a* — solvent HCl 0,1N) prezintă o singură bandă de absorbție cu maximul $\lambda = 205-210$ nm, cu un coeficient molar de absorbție scăzut.

Spectrul tioxolonului (*b*), înregistrat în aceleași condiții de lucru, prezintă trei maxime de absorbție la $\lambda = 205$, 230 și 286 nm, iar nipaginul (*c*), la $\lambda = 210$ și 256 nm.

În cazul alantoinei, în mediu bazic, folosind ca solvent NaOH soluție 0,1 N (*b*), crește capacitatea de absorbție, față de mediul acid. Banda de absorbție de la $\lambda = 205-210$ nm se deplasează batocrom la $\lambda = 224$ nm, deplasare însoțită totodată de un puternic efect hipercromic.

Spectrul tioxolonului (*e*), înregistrat în aceleași condiții, prezintă benzi de absorbție distincte, deplasate batocrom, cu maximele la $\lambda = 300$ și 352 nm, iar nipaginul (*f*) prezintă maxime de absorbție la $\lambda = 210$, 220 și 296 nm.

Din cele menționate se constată că, sub influența *p*H-ului, nu s-a obținut nici o bandă de absorbție specifică alantoinei care să permită dozarea acesteia în prezența tioxolonului și nipaginului.

În schimb, pentru tioxolon în mediu acid, este specifică banda de absorbție de la $\lambda = 286$ nm, cînd se lucrează la concentrații sub 10 μg/ml nipagin (absorbția acestuia fiind zero în acest caz), iar în mediu bazic, banda cu maximul de la $\lambda = 350-354$ nm, benzi care au fost folosite la dozarea spectrometrică de absorbție în ultraviolet a tioxolonului.

Rezultatele obținute prin această metodă au fost comparabile cu cele obținute printr-o metodă colorimetrică bazată pe reacția tioxolonului cu acidul sulfanilic diazotat. În condițiile optime stabilite în studiul efectuat (*p*H = 8—9, $t = 4-5$°C) se formează un compus colorat care prezintă un maxim de absorbție la lungimea de undă $\lambda = 432$ nm.

Rezultatele obținute prin cele două metode sînt prezentate comparativ în tabelul 1.

Tabelul 1

REZULTATELE DETERMINĂRII TIOXOLONULUI DIN UNGUENT (CONȚINUT ÎN TIOXOLON 0,1%)

Nr. det.	Găsit, % gr.		Eroare, %		Date statistice pentru metoda de abs în UV
	metoda abs. în UV	metoda abs. în VIS	metoda abs. în UV	metoda abs. în VIS	
1	0,105	0,098	+5,00	−2,00	$\lambda = 8$
2	0,102	0,096	+2,00	−4,00	$\bar{X} = 0,099$
3	0,096	0,095	−4,00	−5,00	$S = 0,004$
4	0,098	0,099	−2,00	−1,00	$S_x = 0,0014$
5	0,095	0,096	−5,00	−4,00	$P = 95\%$ $t = 2.37$
6	0,103	0,099	+3,00	−1,00	$t.S_x = 0,0033$
7	0,098	0,097	−2,00	−3,00	$A = 0,339$
8	0,095	0,098	−5,00	−2,00	$\mu = 0,099 \pm 0,0033$

Referitor la determinarea alantoinei, în urma studiilor experimentale, s-a studiat posibilitatea utilizării unei metode colorimetrice care se bazează pe condensarea acidului alantoic, rezultat din hidroliza alcalină a alantoinei, cu 2,4-dinitrofenilhidrazina, cu formarea 2,4-dinitrofenilhidrazonei respective, compus colorat ce prezintă un maxim de absorbție la lungimea de undă $\lambda = 450$ nm. Tioxolonul nu interferă în determinare.

Pentru elaborarea acestei metode, a fost necesar un studiu care să conducă la stabilirea condiţiilor optime de scindare hidrolitică a alantoinei la acid alantoic şi de formare a hidrazonei respective.

În figurile 2—5 se prezintă o parte din cercetările efectuate pentru elaborarea metodei de determinare a alantoinei.

După cum se vede din figura 2, timpul optim de hidroliză totală a alantoinei la acid alantoic este de 15 min. Din figura 3 se constată că *p*H-ul optim de formare a hidrazonei respective este 8—10, iar, aşa cum indică figura 4, dezvoltarea culorii necesită 10 min., compusul colorat fiind stabil cel puţin 30 min. Toate citirile de absorbanţă s-au făcut după 15 min., de la adăugarea reactivilor. Legea Lambert-Beer se

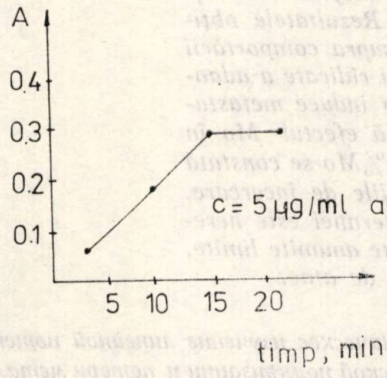


Fig. 2. Influenţa timpului de hidroliză asupra formării acidului alantoic.

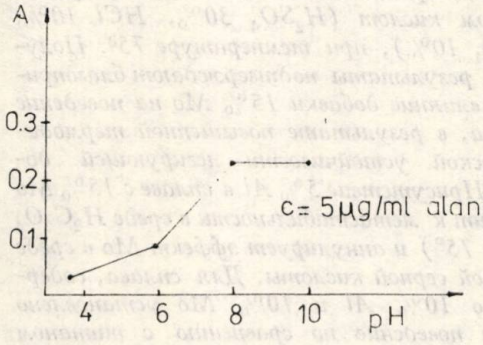


Fig. 3. Influenţa timpului asupra formării şi stabilităţii compusului colorat.

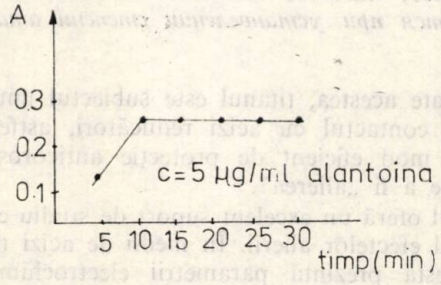


Fig. 4. Curba de etalonare pentru determinarea alantoinei.

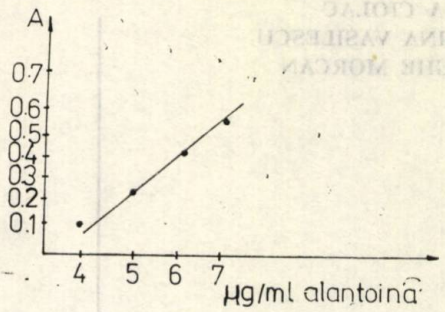


Fig. 5

verifică în domeniul de concentraţie 4—7 µg alantoină/ml (fig. 5). Rezultatele determinărilor sînt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

REZULTATELE DETERMINĂRII ALANTOINEI DIN UNGUENT (CONŢINUT ÎN ALANTOINĂ 0,1%)

Nr. det	Gasit, % gr.	Eroare, % gr.	Date statistice
1	0,097	−3.00	$\eta = 8$
2	0,101	+1,00	$X = 0{,}098$
3	0,094	−6,00	$S = 0{,}0036$
4	0,096	−4,00	$S_x = 0{,}0012$
5	0,105	+5,00	P 95% $t = 2.37$
6	0,100	0,00	$t \cdot S_x = 0{,}0030$
7	0,095	−5,00	$A = 0{,}030$
8	0,098	−2,00	$\mu = 0{,}098 \pm 0{,}0030$

Concluzii

Studiile efectuate au urmărit elaborarea unor metode rapide şi precise pentru determinarea alantoinei şi tioxolonului în prezenţă, dintr-un produs farmaceutic românesc cu acţiune dermatologică, condiţionat sub formă de unguent.

În urma studiilor efectuate pentru dozarea alantoinei s-a elaborat o metodă spectrometrică de absorbţie în vizibil, bazată pe condensarea acidului alantoic rezultat în urma hidrolizei alcaline a alantoinei cu 2,4-dinitrofenilhidrazină, iar pentru dozarea tioxolonului s-a elaborat o metodă spectrometrică de absorbţie în ultraviolet, folosind ca solvent hidroxid de sodiu, soluţie 0,1 N.

Concordanţa dintre valorile determinate experimental şi conţinutul declarat al celor două principii active din formula de condiţionare indică posibilitatea folosirii metodelor elaborate pentru controlul analitic curent al noului produs farmaceutic.

Bibliografie

1. ROZYNSKA, M. Acta Pol. pharm, 24, nr. 1, 1967, p. 43.
2. BENGER, H. Chem. Zbl., 129, 7, 1961
3. ATSUSKI, S. Japan Analyst, 84, nr. 11, 1964, p. 1138.
4. ATSUSKI, S. şi MISAKO, P. Japan Analyst, 22, nr 5, 1973, p. 597.
5. HEBER, D. J., J. Pharm. Sci., 59, nr. 12, 1970, p. 1819.
6. CLARKE, E. G. „Isolation and identification of drugs" — The pharmaceutical press, London, 1971, p. 178.
7. RAYMOND, B. Anal. Biochem. 79, nr. 1—2. 1977, p. 612.
8. RUSIECKI, Z. Farmacya Pol, 25, nr. 4, 1969, p. 255.
9. BONADEV, I. şi BOTTAZI, S. Riv. Ital. Essenze Profumi. 50, nr. 2, 1968, p. 78.

Intrat în redacţie: 11.II.1988

SULTANA CIOLAC
ECATERINA VASILESCU
GHEORGHE MORCAN

Efectul aluminiului asupra coroziunii aliajelor Ti-Mo în medii de acizi reducători

C.Z.: 669.711:620.193:669.295.9

Studiile electrochimice de polarizare liniară, potențiostatică și pierderea de metal la potențial controlat sînt folosite pentru a verifica diferențele de comportare în acizi reducători, aerați (H_2SO_4 30%, HCl 10%, $H_2C_2O_4$ 10%) la temperatura de 75°, dintre aliajele cu Ti și Mo obținute prin topire în vid și prin aluminotermie. Rezultatele obținute atestă efectul favorabil al adaosului de 15%Mo asupra comportării titanului, ca rezultat al stabilității termodinamice mai ridicate a adaosului de aliere. Prezența a 5%Al în aliajul cu 15%Mo induce metastabilitatea în mediu de $H_2C_2O_4$ 10%, 75°C și anulează efectul Mo în mediu de H_2SO_4 30%. Pentru aliajul cu 10%Al și 10%Mo se constată o comportare inferioară celei a Ti în toate condițiile de încercare. Obținerea aliajelor Ti—Mo prin procedeul aluminotermiei este nerecomandabilă atîta timp cît raportul Mo/Al nu depășește anumite limite, valoarea sa fiind determinantă în stabilirea gradului de atac.

The electrochemical methods of linear and potentiostatic polarization and of metal loss at controlled potentials are applied to the study of the differences in the Ti-Mo alloys behaviour of Ti and Mo alloys in aerated reducing acids (H_2SO_4 30%, HCl 10%, $H_2C_2O_4$ 10%) at a temperature of 75°C. The alloys were obtained by vacuum melting and by aluminothermal precesses. The results show the favourable effect of the 15% Mo addition on the behaviour of the Ti, as a result of the higher thermodynamic stability of the addition. The presence of Al (5%) in the alloy containing 15% Mo determines the metastability in a solution of 10% $H_2C_2O_4$, at a temperature of 75°C and cancels the effect of the Mo in a solution of 30% H_2SO_4. The alloy containing 10% Al and 10% Mo is less resistant than the unalloyed titanium. The obtaining of Ti—Mo alloys by aluminothermal processes is not recommended as far as the Mo/Al ratio is within certain limits, its value being essential in establishing the attack degree.

Электрохимическое изучение линейной потенциостатической поляризации и потери металла при контролируемом потенциале были использованы для проверки разницы в поведении сплавов титана и молибдена, полученных при помощи расплавления в вакууме и алюминотермии, в среде восстановительных продутых воздухом кислот (H_2SO_4 30%, HCl 10%, $H_2C_2O_4$ 10%), при температуре 75°. Полученные результаты подтверждают благоприятное влияние добавки 15% Mo на поведение титана, в результате повышенной термодинамической устойчивости легирующей добавки. Присутствие 5% Al в сплаве с 15% Mo приводит к метастабильности в среде $H_2C_2O_4$ (10%, 75°) и аннулирует эффект Mo в среде 30%-ной серной кислоты. Для сплава, содержащего 10% Al и 10% Mo установлено худшее поведение по сравнению с титаном во всех условиях испытаний. Делается вывод, что получение сплавов Ti—Mo методом алюминотермии не рекомендуется пока соотношение Mo/Al не превосходит определенных пределов; значение этого соотношения определяется при установлении степени атаки.

Capacitatea de autopasivare a titanului (datorată formării unui strat superficial protector de TiO_2) conferă acestuia o excepțională rezistență în majoritatea reactivilor organici și anorganici.

Cu toate acestea, titanul este subiectul unui atac sever la contactul cu acizi reducători, astfel încît singurul mod eficient de protecție anticorosivă se dovedește a fi „alierea".

Titanul oferă un excelent suport de studiu electrochimic al efectelor alierii. În medii de acizi reducători, acesta prezintă parametrii electrochimici de polarizare bine delimitați, a căror modificare prin

Dr. chim. SULTANA CIOLAC și chim. ECATERINA VASILESCU, ICECHIM — București, Centrul de Chimie Fizică
Ing. GHEORGHE MORCAN, Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică, Proiectare și Producție pentru Industria Anorganică și Metale Neferoase — București.

aliere permite desprinderea unor observaţii de o deosebită importanţă sub aspect teoretic şi aplicativ.

În studiul sistemelor aliate cu baza de titan, s-au atins performanţe atît în ceea ce priveşte natura şi proporţia adaosurilor de aliere, cît şi a corelării diagramelor de stare cu răspunsul la coroziune, care evidenţiază aportul factorului structural la comportarea acestora. Mai mult decît atît, examinarea atentă a diferitelor sisteme metalice a permis observarea dependenţei rezultatelor alierii de poziţia metalului de adaos în sistemul periodic al elementelor şi chiar prevederea caracteristicilor de comportare pentru sisteme aliate nerealizate experimental [1—3].

Existenţa celor două modificări alotropice ale titanului (forma α cu structură hexagonal compactă şi forma β cu structură cubică cu volum centrat), precum şi solubilitatea diferită a elementelor de aliere în cele două faze duc la obţinerea unor structuri complexe în care pot fi prezente, simultan, soluţii solide, compuşi intermetalici şi eutectice.

Corelarea parametrilor tehnologici în procesul de elaborare—turnare, tratament termic şi deformare plastică, cu diagramele de stare permite obţinerea unor materiale metalice cu o structură cristalină corespunzătoare şi cu o rezistenţă la coroziune sporită.

Ignorarea aspectelor prezentate poate duce la apariţia în materialul metalic a neuniformităţilor de compoziţie chimică, a neuniformităţilor structurale, a tensiunilor interne etc., care pot conduce prin contactul cu mediul corosiv la efecte dintre cele mai nedorite, cum ar fi atacul selectiv urmat (mai ales în medii acide) de coroziune intergranulară, şi, respectiv, fisurantă sub tensiune (atunci cînd la factorul chimic se adaugă tensiuni reziduale sau impuse).

Din cauza reactivităţii chimice deosebite a Ti, elaborarea aliajelor acestuia se face în vid, sau atmosferă controlată. Cele mai uzuale tipuri de cuptoare sînt cuptorul cu arc în vid sau cuptorul cu flux de electroni. În cazul alierii Ti cu elemente din grupa metalelor greu fuzibile (Mo, W, Ta, Nb etc.) este de dorit, pe cît posibil, ca acestea să fie introduse în şarjă sub formă de prealiaje ale Ti cu aceste elemente. Una din metodele larg utilizate în metalurgia prealiajelor de titan este metoda aluminotermică, ce utilizează reducerea unor combinaţii chimice (oxizi, cloruri, fluoruri etc) ale elementelor constituente ale prealiajelor de către aluminiu. Din cauză că în marea majoritate a cazurilor Al este inevitabil prezent în compoziţia prealiajelor elaborate astfel, este interesant şi util de ştiut cum influenţează acesta comportarea la coroziune a aliajelor de titan care au fost elaborate cu astfel de prealiaje.

Partea experimentală

Materialele supuse cercetării au compoziţiile nominale prezentate în tabelul 1, în care se indică, totodată, structura şi marcajul aliajului, care se utilizează în lucrare.

Mediile electrolitice selecţionate în studiul efectuat au fost constituite din soluţii normal aerate de $H_2C_2O_4$ 10%; H_2SO_4 30% şi HCl 10% (% gr.).

Tehnicile de examinare la care s-a apelat au constat din: polarizare liniară, din care s-au evaluat vitezele momentane de coroziune; polarizare potenţiostatică (în trepte de 50 mV/2 min) pentru delimitarea parametrilor electrochimici de polarizare şi pierderea de metal la potenţial controlat pentru evaluarea aportului reacţiilor de oxidare la reacţiile globale de la interfaţa metal/mediu.

Experimentele au fost conduse pe electrozi cilindrici (nedecapaţi), într-o celulă unicompartimentată, în electroliţi neagitaţi, la 75°C. Potenţialele măsurate sînt raportate la electrodul saturat de calomel.

Rezultate experimentale

În mediu de H_2SO_4 30% aliajele de titan prezintă potenţiale de coroziune mai pozitive decît baza de aliare. Dacă se interceptează curba anodică a titanului (care prezintă o evoluţie tipică metalelor pasivabile) la valori de potenţial echivalente potenţialelor în circuit deschis ale aliajelor, se constată (fig. 1) că intersecţiile se produc:

— în domeniul dizolvării active a titanului, în cazul aliajului Ti10Mo10Al;

— în zona de tranziţie activ—pasiv a titanului, în cazul aliajului Ti15Mo15Al;

— la intrarea în domeniul de pasivitate stabilă a titanului, în cazul aliajului Ti15Mo.

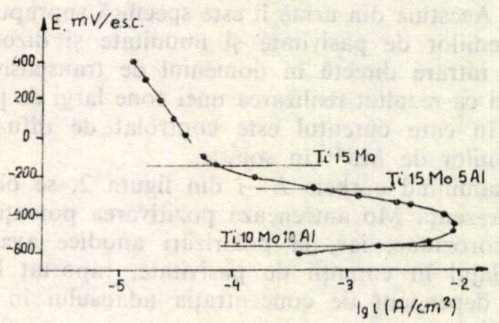


Fig. 1 Dispoziţia potenţialelor de coroziune ale aliajelor de Ti cu Mo pe curba de polarizare anodică a Ti în soluţie aerată de H_2SO_4 30 % la 75°C.

Tabelul 1

COMPOZIŢIA CHIMICĂ, % gr. ŞI STRUCTURA ALIAJELOR DE TITAN

Marcaj	% gr.						Structura
	Mo	O	N	Fe	Al	Ti *	
Ti15Mo	15,34	0,14	0,08	0,12	< 0,05	rest	$\alpha + \beta$
Ti15Mo5Al	14,05	0,13	0,01	0,10	4,65	rest	$\alpha + \beta$
Ti10Mo10Al	11,20	0,086	0,006	—	9,36	rest	$\alpha + \beta$

* Baza de Ti folosită în elaborarea aliajelor a conţinut următoarele impurităţi (% gr.): 0,095Fe; 0,056 O; 0,0045N; 0,035Cl; < 0,0025Mg; < 0,05Al; < < 0,005Mn; < 0,005P; < 0,005Zn; < 0,01Cr; < 0,05Si; < 0,025Sn.

Ţinîndu-se seama de gradul de dizolvare a bazei la potenţialele de intercepţie, se poate anticipa o reducere a vitezei de coroziune în ordinea:

$$Ti10Mo10Al > Ti > Ti15Mo5Al > Ti15Mo$$

Într-adevăr, evaluările efectuate prin polarizare liniară indică creşterea vitezei de atac odată cu ridicarea conţinutului de Al în masa aliajului.

Astfel, respectînd succesiunea menţionată, s-au stabilit următoarele valori ale vitezelor:

$$V(\text{mm/an}) = 28 > 11{,}9 > 1{,}0 > 5{,}5 \cdot 10^{-2}$$

Se observă, deci, că:

— alierea titanului cu 15% Mo aduce îmbunătăţiri remarcabile ale rezistenţei la coroziune ($V = 5{,}5 \cdot 10^{-2}$ mm/an);

— în prezenţa Al, aportul Mo-ului este semnificativ anihilat;

— creşterea conţinutului în Al măreşte substanţial viteza de atac, aliajul Ti10Mo10Al ($V = 28$ mm/an) corodîndu-se mai puternic decît Ti ($V = 11{,}9$ mm/an).

Observaţiile efectuate asupra aliajului Ti15Mo duc la rezultate concordante cu cele existente în literatură, în care se arată că, în cazul unei structuri bifazice, suprafaţa se acoperă cu film compact (structură $\beta + \omega$) sau strat fin dispers (structură $\alpha + \beta$), ambele bogate în Mo, care modifică comportarea metalului şi deci forma curbei de polarizare [4—6].

Într-adevăr, dependenţele potenţiostatice pentru Ti15Mo prezintă o evoluţie diferită de cea a Ti. Curenţii maximi atinşi sînt de sute de ori mai mici, iar intrarea în domeniul pasiv se face lent prin aplicarea unor polarizări ridicate.

Studiile detaliate asupra sistemului Ti—Mo arată [5—8] că, la contactul cu mediul de acid sulfuric, raportul componentelor de aliere de la suprafaţă diferă de cel din masa aliajului. Se arată că suprafaţa se îmbogăţeşte în Mo, ceea ce are ca rezultat un răspuns diferit la mediu, determinat de caracteristicile Mo. Acestuia din urmă îi este specifică suprapunerea domeniilor de pasivitate şi imunitate şi dizolvarea prin intrare directă în domeniul de transpasivitate, avînd ca rezultat realizarea unei zone largi de potenţial, în care curentul este controlat de difuziunea cationilor de Mo^{6+} în soluţie.

Examinînd curbele $E—i$ din figura 2, se observă că prezenţa Mo antrenează pozitivarea potenţialului de coroziune, iar, la polarizări anodice avansate, decalajul în curenţii de pasivitate, raportat la Ti, este dependent de concentraţia adaosului în masa aliajului.

Prezenţa a 5% Al în baza de Ti15Mo duce la modificări importante în evoluţia dependenţei $E—i$; aceasta se situează între curbele Ti şi Ti15Mo. Examinînd figura 2, se observă în acest caz:

— reducerea remarcabilă a curentului critic de coroziune;

— apariţia unei bucle catodice pe ramura anodică de polarizare (notată în figura 2 prin zona A—B);

— similitudini în variaţia curentului cu potenţialul la $E_{apl} > -50$ mV, cu decalarea curbei spre valori mai mari ale curenţilor de dizolvare.

La potenţiale mai negative decît — 50 mV, modificarea curbei nu poate fi atribuită Mo. Avînd în vedere datele din literatură, se poate admite că la

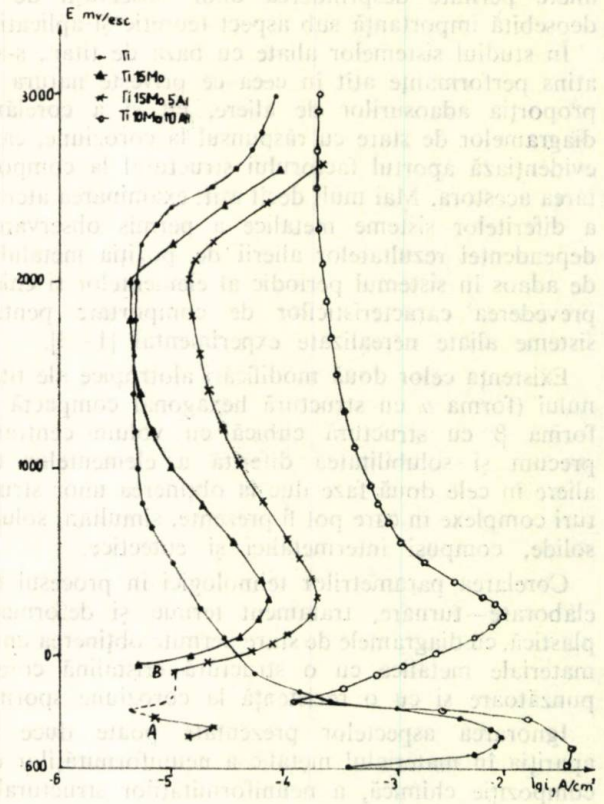


Fig. 2. Curbe anodice potenţiostatice în mediu aerat de H_2SO_4 30%, la 75°C.

$E_{apl} < -50$ mV pe suprafaţa aliajului, se produce o îmbogăţire în faza cu conţinut crescut în Mo. Cum în acest interval de potenţial molibdenul se află în domeniul catodic de dizolvare, consecinţa imediată este reducerea drastică a curentului critic. În plus, survin unele modificări în cinetica procesului catodic, care, în soluţie acidă aerată, se află sub controlul difuziunii oxigenului la suprafaţă. Valoarea mai ridicată a curentului de difuziune i_d a oxigenului la interfaţă, comparativ cu cea de dizolvare a aliajului, duce la un curent net negativ, şi, ca atare, la formarea buclei catodice [9, 10].

Eliminarea oxigenului din electrolit confirmă aportul acestuia la desfăşurarea procesului din mediul aerat. Aşa cum se vede din figura 3, curba înscrisă în soluţia deaerată nu-şi mai schimbă polaritatea pe intervalul $-350 \div -50$ mV.

Aportul Al la comportarea aliajului Ti15Mo5Al trebuie corelat cu valorile mai mari ale curenţilor înregistraţi la potenţiale mai pozitive decît — 50 mV, comparativ cu Ti15Mo. Este de presupus că încorporarea Al_2O_3 în stratul pasiv duce la creşterea conductivităţii ionice a acestuia, deci la mărirea vitezei de dizolvare prin film [11].

Aliajul Ti10Mo10Al prezintă o curbă anodică deplasată spre valori mai negative de potenţial, caracterizată printr-un curent critic de coroziune mai mare decît al titanului. Adăugat în cantitate insuficientă, molibdenul nu mai poate asigura atenuarea coroziunii în domeniul dizolvării active a titanului şi aluminiului, ceea ce determină deplasările consemnate în curbele de polarizare. Existenţa celui de-al 2-lea maxim anodic atenţionează asupra modificării

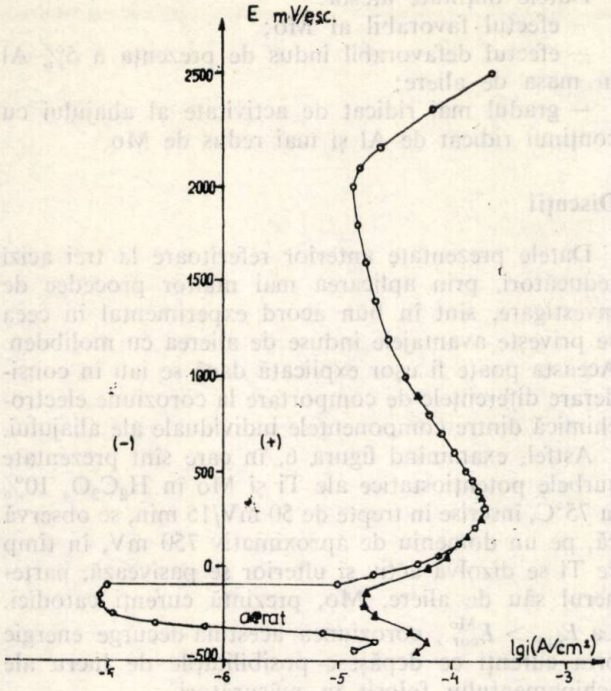


Fig. 3. Efectul gradului de aerare al soluției de H_2SO_4 30%, 75°, asupra evoluției curbei anodice de polarizare a aliajului Ti15Mo5Al.

raportului componenților de aliere la suprafața metalică și îmbogățirea acesteia în produși sau faze cu conținut crescut în Mo. Aluminiul aflat în concentrație mare în compoziția aliajului își face simțită prezența la potențiale superioare, prin gradul mult mai ridicat de dizolvare. Practic, valorile curenților atinși, după depășirea celui de-al doilea maxim anodic, nu mai permit definirea unui domeniu de pasivitate, întrucît viteza de dizolvare prin film o depășește pe cea de formare a acestuia.

Constatări similare celor comentate anterior pentru mediul de H_2SO_4 30% s-au făcut și în studiul comportării în HCl 10 %. Curbele potențiostatice indică aceleași consecințe, atît în ceea ce privește alierea titanului cu molibden, cît și a efectelor încorporării de Al în masa aliajelor. Aciditatea mai redusă a mediului determină în acest caz o apropiere mai mare între parametrii de polarizare ai aliajelor Ti15Mo și Ti15Mo5Al, dar creșterea conținutului de Al deplasează puternic curba anodică atît pe verticală (spre potențiale mai negative decît Ti), cît și pe orizontală (spre valori mai mari de curent) [10]. Vitezele de coroziune stabilite din polarizare liniară sînt incluse în tabelul 2.

În soluție aerată de $H_2C_2O_4$ 10%, la 75°C, potențialele de coroziune stabilite din curbele de polarizare și cele măsurate după aproximativ 1h imersie indică (tabelul 3) efectul favorabil al alierii cu 15% Mo, metastabilitatea aliajului Ti15Mo5Al și activitatea aliajului Ti10Mo10Al, care posedă un potențial, pentru care baza de aliere se află în domeniul activ de dizolvare.

Fluctuațiile înregistrate în potențialele staționare ale Ti15Mo5Al sînt suficient de lente pentru a permite aplicarea polarizării liniare în scopul evaluării vitezelor de coroziune. Depinzînd de starea în care este surprinsă suprafața, s-au estimat viteze de coroziune de ordinul unităților, sau sutimilor de mm/an. Valorile vitezelor sînt incluse în tabelul 2, iar curbele de polarizare în figura 4.

Tabelul 2

VITEZELE DE COROZIUNE, mm/an, ALE Ti, Mo ȘI ALIAJELOR CU Mo ȘI Al ÎN MEDII ACIDE, AERATE, LA 75°C. DATE DE POLARIZARE LINIARĂ.

Metal, aliaj	V, mm/an		
	H_2SO_4 30%	HCl 10%	$H_2C_2O_4$ 10%
Ti	11,9	3,33	3,5
Mo	—	—	$1,46.10^{-2}$
Ti15Mo	$5,5.10^{-2}$	$1,74.10^{-2}$	$3,0.10^{-2}$
Ti15Mo5Al	1,0	$2,15.10^{-2}$	$2,62.10^{-2}$
			4,8
Ti10Mo10Al	28,0	11,9	11,16

Tabelul 3

VALORILE POTENȚIALELOR DE COROZIUNE (mV/e.s.c.) ÎN SOLUȚII AERATE DE $H_2C_2O_4$ 10%, 75°C.

Metal, aliaj	E_{cor}, mV din curbe de polarizare	$E_{staționar}$, mV 1h
Ti	−700; −750	−740
Mo	+ 50; +100	+48
Ti15Mo	−200; −250	−240
Ti10Mo10Al	−600; −650	−616
Ti15Mo5Al	−200; −250	−240
	−500; −550	−545

Metastabilitatea aliajului Ti15Mo5 Al se reflectă și în evoluția curbelor $E-i$. Astfel, se observă că pentru o suprafață caracterizată prin $E_{cor} = -240$ mV dependența $E-i$ este similară aliajului Ti15Mo, în timp ce pentru $E_{cor} = -545$ mV (suprafața prezintă zone de atac înnegrite dispuse neuniform) apar două maxime anodice, asemănătoare celor înregistrate în H_2SO_4 30%.

Curbele de polarizare înscrise duc la constatări similare celor raportate în cazul acizilor sulfuric și clorhidric.

Pentru a verifica acuratețea datelor furnizate de dependențele $E-i$ înregistrate, s-a procedat la urmărirea efectelor duratei de polarizare asupra parame-

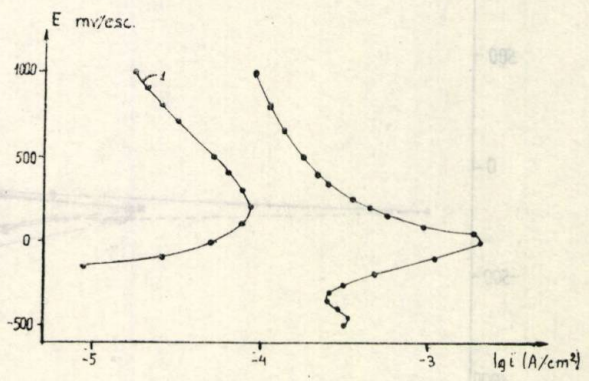


Fig. 4. Efectul stării suprafeței aliajului Ti15Mo5Al asupra mersului curbelor anodice în soluție aerată de $H_2C_2O_4$ 10%, 75°C:
1 — $E_{cor} = -240$mV; *2* — $E_{cor} = -545$mV.

trilor electrochimici ai coroziunii. Observațiile s-au efectuat pe aliajul Ti15Mo5Al în următoarele condiții de polarizare:

— din domeniul catodic către cel anodic cu 50 mV/2 min și, respectiv, 50 mV/15 min;

— din domeniul catodic pînă la potențialul de pasivare (E_p) cu 50 mV/2 min, urmat de 50 mV/15 min la potențiale superioare.

Curbele ridicate în acest mod sînt prezentate în figura 5. Se observă că durata polarizării este determinantă numai la $E_{apl} > E_p$, ceea ce confirmă faptul bine cunoscut pentru toate metalele pasivabile, că stabilizarea stării pasive necesită intervale mai mari între treptele aplicate [4]. Independența curentului critic de coroziune de condițiile de polarizare poate constitui o dovadă că produșii de dizolvare (cationii metalici trecuți în soluție) nu intervin în desfășurarea procesului.

Efectele molibdenului și aluminiului asupra comportării titanului în $H_2C_2O_4$ 10% au fost de asemenea evidențiate prin măsurarea pierderii de metal la potențial controlat. Pentru aceasta, electrozii pregătiți prin simplă șlefuire și degresare au fost polarizați pentru diferite intervale de timp, imediat după imersia în electrolitul termostatat. Din pierderea de metal a electrozilor, s-au evaluat vitezele de atac prezentate în tabelul 4. Potențialele selecționate pentru aceste observații sînt situate în jurul zonei de curent maxim specific titanului.

Tabelul 4

VITEZELE DE COROZIUNE, mm/an, ALE Ti ȘI ALIAJELOR SALE CU Mo ȘI Al LA POTENȚIAL CONTROLAT, ÎN $H_2C_2O_4$ 10%, 75°C

Metal, aliaj	Durata polarizării, h	V, mm/an la E_{apl}		
		—500	—550	—600
Ti	1	26,94	56,436	35,114
Ti15Mo	6	0,387	0,598	1,438
Ti15Mo5Al	4	10,324	17,056	12,121
Ti10Mo10Al	6	34,21	29,35	21,426

Datele obținute atestă:

— efectul favorabil al Mo;

— efectul defavorabil indus de prezența a 5% Al în masa de aliere;

— gradul mai ridicat de activitate al aliajului cu conținut ridicat de Al și mai redus de Mo.

Discuții

Datele prezentate anterior referitoare la trei acizi reducători, prin aplicarea mai multor procedee de investigare, sînt în bun acord experimental în ceea ce privește avantajele induse de alierea cu molibden. Aceasta poate fi ușor explicată dacă se iau în considerare diferențele de comportare la coroziune electrochimică dintre componentele individuale ale aliajului.

Astfel, examinînd figura 6, în care sînt prezentate curbele potențiostatice ale Ti și Mo în $H_2C_2O_4$ 10% la 75°C, înscrise în trepte de 50 mV/15 min, se observă că, pe un domeniu de aproximativ 750 mV, în timp ce Ti se dizolvă activ și ulterior se pasivează, partenerul său de aliere, Mo, prezintă curenți catodici. La $E_{apl} > E_{cor}^{Mo}$, coroziunea acestuia decurge energic prin curenți ce depășesc posibilitățile de lucru ale echipamentului folosit în măsurători.

Rezultatul acestor diferențe de comportare este că sistemele aliate Ti—Mo posedă caracteristici superioare Ti, dacă adaosul se află în cantitate suficientă. Însumarea curenților anodici și catodici ai componentelor individuale duce la deplasări ale curbei anodice spre valori mai pozitive de potențial și curenți critici de dizolvare mai mici, atenuînd tendința de dizolvare a bazei de aliere.

În sistemele Ti—Mo bifazice, prin dizolvarea prioritară a fazei mai sărace în molibden, se produce îmbogățirea în faza cu conținut ridicat în Mo, ceea ce duce la înnobilarea potențialului de coroziune. Această modificare a stratului de suprafață determină evoluția ulterioară a curbei într-un mod apropiat molibdenului, dar care este totdeauna atenuat de tendința spre pasivare a titanului.

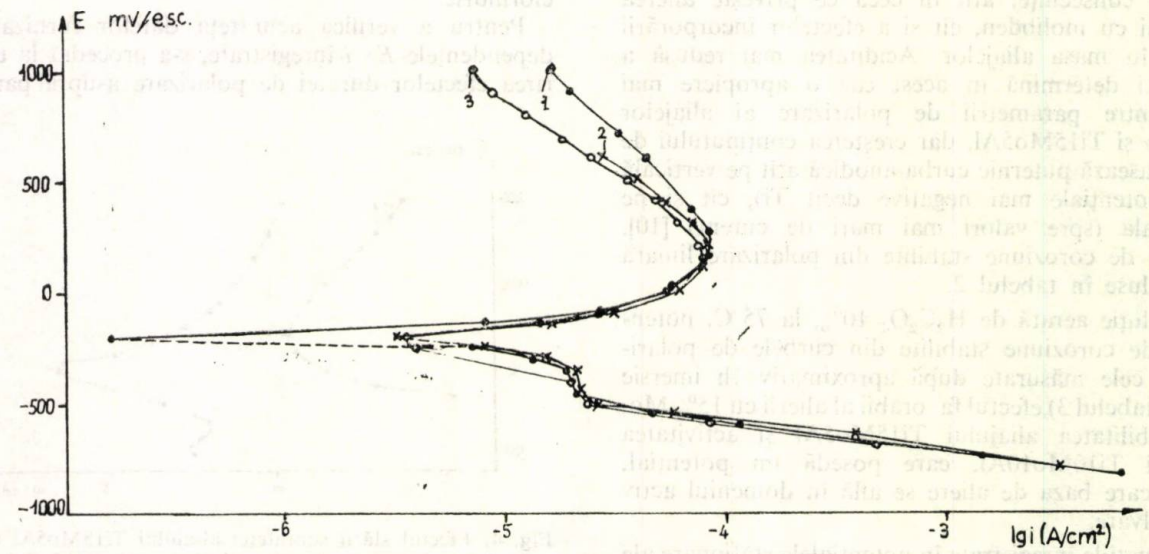


Fig. 5. Curbe potențiostatice catodice și anodice pentru aliajul Ti15Mo5Al în soluție aerată de $H_2C_2O_4$ 10%, 75° înscrise în diferite condiții de polarizare:
1— 50 mV/2 min; *2*— 50 mV/15 min; *3*— 50 mV/12 min la $E_{apl} < E_p$ și 50 mV/15min la $E_{apl} > E_p$.

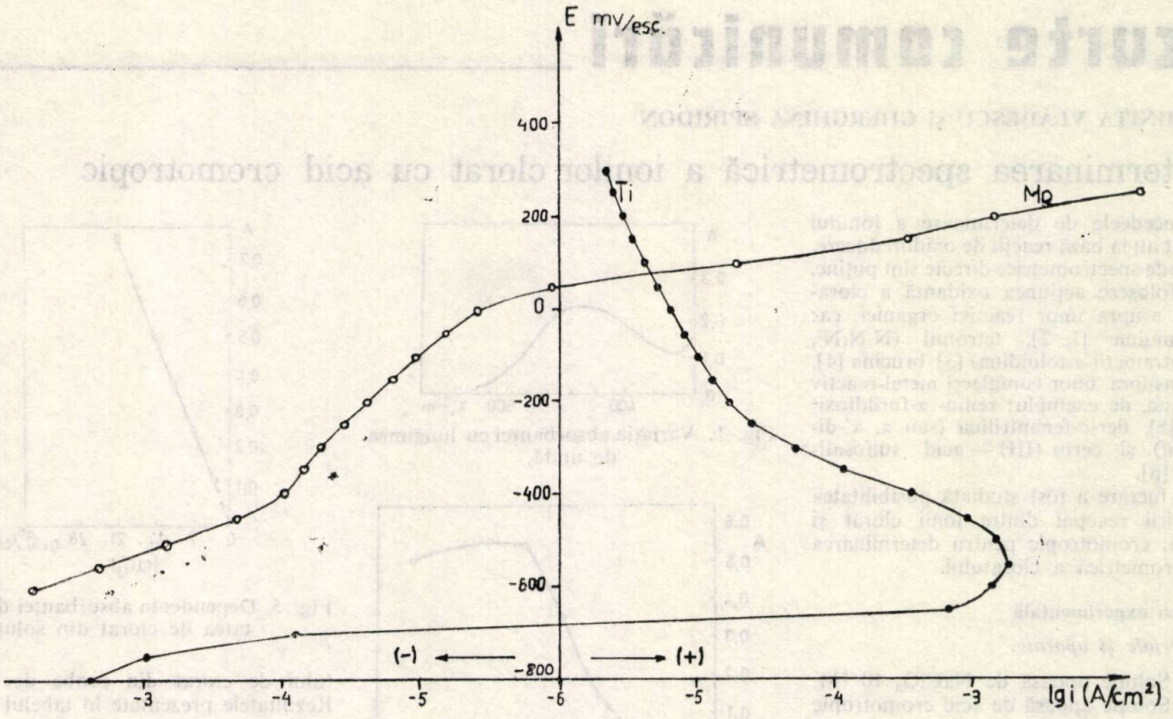


Fig. 6. Curbe potenţiostatice catodice şi anodice (50 mV/15 min) pentru Ti şi Mo în $H_2C_2O_4$ 10% aerat, 75°C.

Dizolvarea transpasivă a molibdenului dă ulterior naştere celui de-al doilea maxim de curent, care nu poate atinge valorile molibdenului nealiat, datorită titanului prezent, dar care se poate menţine la valori cu atît mai ridicate cu cît conţinutul în molibden al aliajului este mai mare.

În cazul aliajului Ti15Mo revenirea la starea pasivă se face lent, forma curbei depinzînd de durata polarizării.

Fiind un metal activ în medii acide, aluminiul estompează unele dintre efectele alierii cu molibden. În acest caz, raportul Mo/Al este determinant în stabilirea gradului de rezistenţă.

Concluzii

Studiul comparativ al comportării la coroziune în medii de acizi reducători (H_2SO_4 30%, HCl 10%, $H_2C_2O_4$ 10%), aeraţi, la temperatura de 75°C, a Ti şi aliajelor sale cu Mo duc la următoarele concluzii:

— aliajul Ti15Mo obţinut prin topire în vid prezintă rezistenţă superioară bazei de aliere în toate mediile investigate ca rezultat al stabilităţii termodinamice superioare a Mo, comparativ cu Ti;

— aliajele Ti—Mo obţinute prin aluminotermie prezintă o comportare inferioară indusă de prezenţa Al. Efectul nefavorabil al acestuia se manifestă cu atît mai puternic cu cît conţinutul său în masa de aliere este mai ridicat;

— în aliajele Ti Mo Al, raportul Mo/Al este esenţial în stabilirea gradului de rezistenţă şi în conservarea calităţilor imprimate de Mo.

Bibliografie

1. TAVADZE, F. N., MANDJGALADZE, S. N. şi KHERADINSHIVILI, Z. S., „Proc. Inter. Cong. on Met. Corr." 5th — Tokyo, 1972, p. 133.
2. TAVADZE, F. N. şi MADJGALADZE, S. N., Vop. Metalloved. Korroz. Met. nr. 3, 1972, p. 195.
3. TAVADZE, F. N. şi MANDJGALADZE S. N., „Korozionaia Stoikosti Titanovih Splavov", Metallurgia, Moscova, 1969.
4. TOMAŞOV, N. D., CERNOVA, G. P., RUSCOL, YU. S. şi AYUYAN G. A., Electrochim. Acta 19, 1974 p. 159.
5. TOMAŞOV, N. D., RUSCOL, Yu. S., FILIPOV, A. P., BELIANCICOV, L. N., PLAVNIK, G. M. şi FEDOROVA, G. M. Zascita Met., VI, nr. 5 1970, p. 499.
6. TOMAŞOV, N. D. şi RUSCOL, YU. S., Nov. Konstr. Mater. Titan Tr. Nauk Tehn. Sovesk. Met. Metalloved Primen Titana, 8th, 1970, Moscova, p. 166.
7. DE GELAS, B., CROLET, J. L., SERAPHIN, L., TRICOT, R. şi CASTRO, R., Rev. Met. 70, nr. 1, 1973, p. 1.
8. TOMAŞOV, N. D., RUSCOL, YU. S., AYUYAN, G. A., IVANOV, Y. M., PLAVNIK, G. M. şi KAZAROVA, R. V., Zascita Met., IX, nr. 1, 1973, p. 10.
9. TOMAŞOV, N. D. Corr. Sci., 4, 1964 p. 315.
10. CIOLAC, S. şi VASILESCU, E., Contract cercetare, nr. 139/86.
11. ANDREEVA, V. V. şi KAZARIN, V. I., Tr. Mejd. Kongr. Korros. Metal 3rd, 1966 (pub. 1968) Moscova, Mir, 1, p. 469.

Intrat în redacţie: 26.X.1987

scurte comunicări

LUMINIȚA VLĂDESCU și GHERGHINA SPIRIDON

Determinarea spectrometrică a ionilor clorat cu acid cromotropic

Procedeele de determinare a ionului clorat au la bază reacții de oxidoreducere. Metode spectrometrice directe sînt puține. Ele folosesc acțiunea oxidantă a cloratului asupra unor reactivi organici, ca: *o*-toluidina [1, 2], tetronul (N,N,N′, N′-tetrametil-*o*-toluidina) [3], brucina [4], sau asupra unor complecși metal-reactiv organic, de exemplu: reniu- α-furildioxima [5], fier-*o*-fenantrilina (sau α, α′-dipiridil) și ceriu (III) — acid sulfosalicilic [6].

În lucrare a fost studiată posibilitatea folosirii reacției dintre ionii clorat și acidul cromotropic pentru determinarea spectrometrică a cloratului.

Partea experimentală

Materiale și aparate.

— Soluție apoasă de $NaClO_3$ 10^{-2}M.
— Soluție apoasă de acid cromotropic 10^{-2}M.
— Soluție de H_2SO_4 5M și conc.
— Spectrometre SPEKORD UV—VIS și SPECOL Carl Zeiss-Jenna.

În determinările experimentale s-a procedat în felul următor: un volum exact măsurat din soluție-etalon de $NaClO_3$, sau din soluție de analizat, s-a trecut într-un pahar Berzelius de 50 cm³. S-au adăugat soluții de acid cromotropic și H_2SO_4 și s-a încălzit pe baie de nisip. După răcire, soluția s-a trecut cantitativ într-un balon cotat de 100 cm³, care s-a adus la semn cu apă distilată și s-a citit absorbanța la λ = 435 nm.

Rezultate și discuții

În vederea stabilirii condițiilor optime de lucru pentru determinarea spectrometrică a ionilor clorat cu acid cromotropic, s-a studiat influența concentrației de reactiv, a cantității de H_2SO_4, a timpului de încălzire și a cantității de clorat asupra absorbanței soluției.

S-a constatat că prin acțiunea ionilor clorat asupra unei soluții de acid cromotropic, culoarea acesteia trece de la galben la roșu-portocaliu. Viteza reacției de oxidoreducere este mărită de prezența H_2SO_4 și de creșterea temperaturii.

Variația absorbanței cu lungimea de undă arată că produsul de oxidare a acidului cromotropic prezintă un maxim de absorbție la λ = 435 nm (fig. 1).

S-a stabilit experimental un necesar de 0,5 cm³ H_2SO_4 conc. sau 1,5 cm³ H_2SO_4 5M pentru apariția rapidă a culorii (fig. 2). În cazul folosirii soluției de H_2SO_4 5M, proba trebuie încălzită pe baie de nisip ~ 5 min. (fig. 3).

Urmărirea influenței cantității de acid cromotropic asupra absorbanței unor soluții cu conținut constant de clorat și de H_2SO_4 (fig. 4) a arătat că este indicat să se lucreze în prezența unui exces

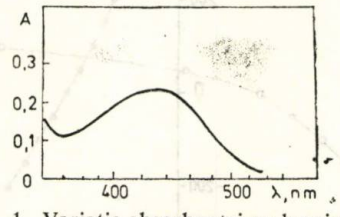


Fig. 1. Variația absorbanței cu lungimea de undă.

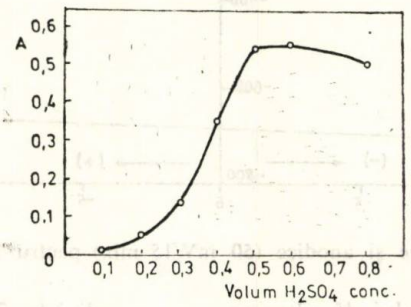


Fig. 2. Influența cantității de H_2SO_4 asupra absorbanței (λ = 435 nm).

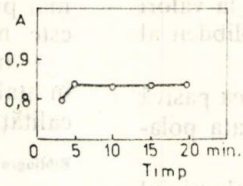


Fig. 3. Influența timpului de încălzire a probei asupra absorbanței (λ = 435 nm)

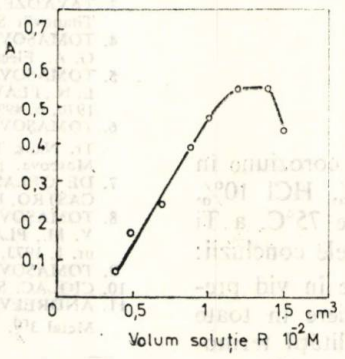


Fig. 4. Influența cantității de acid cromotropic asupra absorbanței (λ = 435 nm)

de reactiv de 12—15 ori față de cantitatea de clorat (în mol. l^{-1}).

În condițiile stabilite ca optime, variația absorbantei soluției la λ = 435 nm este direct proporțională cu concentrația de ioni clorat, respectîndu-se legea Lambert-Beer pentru un domeniu de 2μg ClO_3^-/cm³ — 21μg ClO_3^-/cm³ (fig 5).

Metoda spectrometrică a fost verificată pe soluții — etalon de $NaClO_3$ și a fost aplicată la determinarea conținutului de clorat din probe de NaOH. Rezultatele prezentate în tabelul 1 arată o bună concordanță cu cele obținute folosind alte metode de determinare.

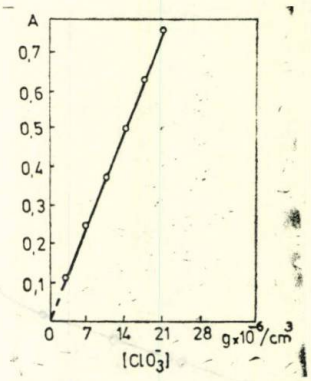


Fig. 5. Dependența absorbanței de cantitatea de clorat din soluție.

Tabelul 1

REZULTATELE DETERMINĂRII CONȚINUTULUI DE CLORAT DIN PROBE DE NaOH.

Metode de determinare	Conținut ClO_3^- determinat, %
Acid cromotropic	0,12 0,14 0,15
$FeSO_4$/α,α'dipiridil	0,12 0,15
$FeSO_4$/*o*-fenantrolina	0,11 0,14
KBr/KI/$Na_2S_2O_3$	0,14 0,16

Concluzii

Determinarea cantitativă a ionilor ClO_3^- se poate realiza printr-o metodă spectrometrică, pe baza măsurării absorbanței unei soluții de acid cromotropic, după oxidarea acestuia în prezență de H_2SO_4, la cald. După stabilirea condițiilor optime de lucru metoda a fost aplicată la determinarea conținutului de ClO_3^- din probe de NaOH.

Bibliografie

1. URONE, P. și BONDE, E., Anal. Chem., 32, 1960, p. 1666.
2. MACDOUGALL, C. S., Chem. Abstr., 95, 1981, 12195.
3. JORDANOV, N. și DAIEV, G., Talanta, 10, 1963, p. 163.
4. EGERS, C., Anal. Chem., 27, 1955, p. 1199.
5. TRANTWEIN, N. L. și GUYON, J. C., Analyt. Chim. Acta, 41, 1968, p. 275.
6. VLĂDESCU, L. și SPIRIDON, G., Rev. Chim. (București), 39, nr. 1, 1988, p. 50.

Intrat în redacție: 1.X.1987

Dr. chim. LUMINIȚA VLĂDESCU, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Prof. GHERGHINA SPIRIDON, Liceul „Ștefan cel Mare" — Rîmnicu-Sărat.

IOAN VODNÁR şi IOAN DEMETER-VODNÁR

Caracterizarea hidrodinamică şi matematică a aparatelor cu tuburi de peliculizare-barbotare, fără recirculare, aplicînd debite de lichid mijlocii

La dezvoltarea industriei chimice (şi a ramurilor tangente: metalurgia extractivă, energetica, industria alimentară etc) din ţara noastră, o contribuţie de seamă a adus şi cercetarea proprie, ale cărei rezultate se aplică tot mai des la scară industrială, contribuind în mod direct la progresul tehnic general [1–3]. În acest cadru, se înscriu şi rezultatele obţinute prin utilizarea aparatelor cu tuburi de peliculizare-barbotare brevetate în ultimii ani [4–7] (aparate de tip Vodnár). La utilizarea acestora, se ivesc diferite cerinţe tehnologice cu privire la debitul de gaz şi de lichid cu care trebuie să se lucreze. În scopul de a face posibilă utilizarea raţională a acestora în diferite condiţii de lucru, trebuie să se cunoască hidrodinamica lor.

În lucrare, se prezintă principalele rezultate experimentale obţinute la studierea hidrodinamicii acestor aparate şi se dau formulele (ecuaţiile) matematice prin care se exprimă cantitativ dependenţa existentă între căderea de presiune (ΔP) şi o serie de variabile independente: lungimea (L_t, în cm) şi diametrul interior ($\varnothing_i$, în mm) al tubului de peliculizare-barbotare, debitul de aer (D_a, în m³/h), debitul de apă (Q_a, în l/h), numărul Reynolds pentru aer (Re_a), intensitatea de stropire cu apă (φ, în kg apă/m_p, unde m_p este perimetrul interior al tubului, în metri).

Partea experimentală

Măsurătorile hidrodinamice s-au făcut cu un model de laborator descris într-o lucrare anterioară [8]. Importanţă deosebită s-a acordat căderii de presiune (ΔP, în mm col. apă, şi $\Delta P/L_t$, în N/m²) de care depinde în mare măsură consumul de energie. S-a lucrat cu debite de lichid mijlocii, în scopul de a cunoaşte comportarea aparatelor în acest domeniu de debite (10–60 l/h), în care se realizează o serie de procese chimice şi operaţii fizice industriale, cum sînt: recuperarea unor vapori de substanţe din gaze, de exemplu reţinerea vaporilor de dimetilformamidă; purificarea unor gaze industriale de impurităţi gazoase sau solide, de exemplu, reţinerea bioxidului de sulf din gazele sulfuroase reziduale, a prafurilor metalurgice emanate de instalaţii de această natură etc. Drept fază lichidă s-a utilizat apa, iar ca fază gazoasă aerul. Metoda de lucru aplicată a fost identică cu cea descrisă într-o lucrare anterioară [8].

Prezentarea şi interpretarea rezultatelor

În prima serie de experienţe, s-a lucrat cu tuburi de peliculizare de lungimi (L_t) diferite, dar cu acelaşi diametru interior ($\varnothing_i$) de 30 mm. Debitul de aer (D_a) a variat între 19 şi 44 m³/h, iar debitul de apă (Q_a) între 10 şi 60 l/h. Pe baza rezultatelor experimentale obţinute, s-a ajuns la constatarea că, această dependenţă dintre căderea de presiune (ΔP) şi lungimea tubului de peliculizare, la diferite debite de apă şi de aer, poate fi descrisă de următoarele două ecuaţii:

$$\Delta P = a \cdot x^2 + b \cdot x + c \qquad (1)$$

$$\Delta P = a \cdot x + b \qquad (2)$$

unde:

- x este lungimea tubului de peliculizare-barbotare, cm;
- a — căderea de presiune care revine unui cm de lungime a tubului de peliculizare-barbotare, mm col. apă (pentru ecuaţia (2);
- b — căderea de presiune care revine tubului de peliculizare-barbotare în mersul în gol, mm col. apă pentru (ecuaţia (2));
- c — constantă cu aceeaşi semnificaţie ca şi b (pentru ecuaţia (1).

Cîteva valori ale constantelor a, b şi c, calculate la calculatorul electronic FELIX C-256, sînt trecute în tabelul 1.

Acolo unde apar valori ale celor trei constante (a, b, c) este valabilă ecuaţia (1), iar unde în tabelul 1 apar valori numai pentru primele două constante (a, b), este valabilă ecuaţia (2).

Într-o următoare serie de experienţe s-a urmărit variaţia căderii de presiune, în funcţie de diametrul interior al tuburilor de peliculizare-barbotare ($\varnothing_i$). Debitul de apă s-a menţinut la valoarea constantă de 50 l/h, iar cel al aerului la 25,45 m³/h. Lungimea tuburilor a fost egală cu 40,2 cm.

Din rezultatele obţinute în această serie de experienţe, reiese că valorile căderii de presiune sînt cu atît mai mici, cu cît diametrul interior al tubului de peliculizare este mai mare. Dependenţa este aproximativ liniară la diametre între 11,5 şi 25 mm (unde variaţia are valoarea: 23,33 mm col. apă/mm), după care se ajunge într-un alt interval de diametre, 30–55 mm, unde dependenţa se menţine tot liniară, în schimb, variaţia are o valoare medie de numai 3 mm col. apă/mm.

Dependenţa dintre căderea de presiune şi diametrul interior al tuburilor de peliculizare-barbotare este descrisă de următoarea ecuaţie matematică:

$$\Delta P = e^b \cdot x^a \qquad (3)$$

unde:

- x este diametrul interior al tubului de peliculizare-barbotare, în mm;
- e — baza logaritmului natural (2,7182);
- a — este egal cu — 1,357815, iar b are valoarea: 9,45612 (ambele fiind calculate la calculatorul electronic).

Influenţa pe care o are asupra căderii de presiune debitul de apă, la diferite debite de aer şi lungimi ale tubului de peliculizare, a fost studiată cu tuburi avînd diametrul de 30 mm. Din rezultatele experimentale s-a dedus că această dependenţă poate fi descrisă cantitativ de ecuaţia (2), în care x reprezintă debitul de apă exprimat în l/h.

Valorile constantelor a şi b calculate pentru diferite lungimi ale tubului de peliculizare-barbotare şi debite de aer, sînt trecute în tabelul 2.

În următoarea serie de măsurători s-a urmărit variaţia căderii de presiune, în funcţie de debitul de aer, la diferite debite de apă şi lungimi ale tubului de peliculizare-barbotare. Diametrul tubului, de fiecare dată, a fost 30 mm. Din rezultatele obţinute, căderea de presiune creşte odată cu creşterea debitului de aer, conform ecuaţiei (1), în care x reprezintă

Tabelul 1

VALORI ALE CONSTANTELOR a, b ŞI c PENTRU ECUAŢIILE (1) ŞI (2).

Q_a, l/h	D_a, m³/h	a	b	c
10	28	0,52886	85,05550	—
10	36	—0,00641	1,04513	76,34772
10	40	0,37770	98,30679	—
10	44	0,39033	100,29890	—
30	19,3	0,011916	0,13646	30,25707
30	28	0,013227	—0,29648	85,54392
30	36	0,478609	99,07727	—
60	19,3	0,005234	0,83180	24,60299
60	28	0,012594	—0,25813	100,02490
60	36	0,528924	111,55296	—
60	44	0,277045	133,60584	—

Conf. dr. ing. IOAN VODNÁR şi ing. IOAN DEMETER-VODNÁR, Universitatea din Cluj-Napoca. Facultatea de Ştiinţe Economice.

Tabelul 2

VALORILE CONSTANTELOR a şi b LA ECUAŢIA (2) PENTRU CAZUL CÎND x ESTE DEBITUL DE APĂ, ÎN l/h.

L_t, cm	D_a, m³/h	a	b
20,4	19,3	0,195052	32,09114
20,4	22,6	0,277119	34,61864
20,4	25,45	0,291525	53,52542
20,4	28,0	0,535938	67,51562
40,2	19,3	0,418750	41,81250
40,2	25,45	0,570000	66,90000
40,2	28,0	0,522727	78,63636
60,1	19,3	0,512222	63,86666
60,1	25,45	0,523077	85,44230
60,1	28,0	0,527778	98,83333

Tabelul 3

VALORILE CONSTANTELOR a, b şi c LA ECUAŢIA (1) PENTRU CAZUL CÎND x REPREZINTĂ DEBITUL DE AER, ÎN m³/h.

L_t, cm	Q_a, l/h	a	b	c
60,1	10	—0,101104	8,598168	—60,82742
60,1	30	—0,097163	8,252699	—41,36274
60,1	60	—0,102663	8,738991	—36,97165
40,2	10	—0,107036	9,746924	—104,55455
40,2	30	—0,101520	9,367311	—87,84656
40,2	60	—0,113992	10,467550	—95,38047
20,4	10	—0,071973	7,751970	—92,01268
20,4	30	—0,121818	10,94632	—127,36233
20,4	60	—0,127506	12,06958	—145,31511

de data aceasta debitul de aer în m³/h. Valorile constantelor a, b şi c sînt trecute în tabelul 3.

În continuare, se dau mai multe ecuaţii matematice, care descriu căderea de presiune pe un metru lungime de tub de peliculizare-barbotare ($\Delta P/L_t$) exprimată în N/m², la diferite regimuri de curgere a aerului caracterizate prin numărul Reynolds şi la diferite intensităţi de stropire cu apă ce se notează prin φ şi se exprimă în [k$_\sigma$ apă/h · m$_p$], unde m$_p$ este perimetrul interior al tubului de peliculizare-barbotare, în metri. În această problemă, a fost dedusă ecuaţia (4) prin care se exprimă cantitativ dependenţa dintre căderea de presiune pe 1 m lungime de tub($\Delta P/ L_t$) şi numărul Reynolds pentru aer (Re_a), respectiv intensitatea de stropire (φ), utilizînd tuburi de peliculizare-barbotare de lungimi diferite:

$$\Delta P/L_t = a \cdot Re_a + b \cdot \varphi + c \quad (4)$$

Valorile constantelor a, b şi c, la diferite lungimi ale tubului de peliculizare-barbotare, sînt trecute în tabelul 4.

În scopuri tehnologice este foarte utilă şi ecuaţia (5), care exprimă cantitativ

Tabelul 4

VALORILE CONSTANTELOR a, b şi c PENTRU ECUAŢIA (4)

L_t, m	a	b	c
0,204	2,35749	1,91426	—2 105,98572
0,402	0,98174	1,17184	—310,73609
0,601	0,49776	0,81505	+418,51655

variaţia căderii de presiune pe 1 m lungime de tub de peliculizare-barbotare, în funcţie de numărul Reynolds pentru aer, intensitatea de stropire şi lungimea tubului de peliculizare-barbotare (L_t):

$$\Delta P/L_t = a \cdot Re_a + b \cdot \varphi + c \cdot L_t + d \quad (5)$$

unde:

$a = 1{,}22144$; $b = 1{,}30364$;
$c = -4849{,}7032$; $d = 1341{,}03249$.

La exploatarea aparatelor dotate cu tuburi de peliculizare-barbotare, utilizînd un anumit gaz cu proprietăţi apropiate de cele ale aerului şi un lichid cu proprietăţi asemănătoare celor ale apei, utilitate practică posedă şi ecuaţia (6), în care apar ca variabile independente debitul de aer (D_a, m³/h), debitul de apă (Q_a, l/h)şi lungimea tubului de peliculizare-barbotare (L_t, m.).

$$\Delta P/L_t = a \cdot D_a + b \cdot Q_a + c \cdot L_t + d \quad (6)$$

unde $a = 91{,}87553$; $b = 13{,}81232$; $c = -4849{,}70728$; $d = 1340{,}77936$.

În raport cu ecuaţia (6), rezultate mai exacte (şi pentru intervale mai largi ale variabilelor independente) se pot obţine prin ecuaţia (7):

$$\Delta P/L_t = a \cdot D_a^2 + b \cdot Q_a^2 + c \cdot L_t^2 + d \cdot D_a \cdot Q_a + e \cdot D_a \cdot L_t + f \cdot Q_a \cdot L_t + g \cdot D_a + h \cdot Q_a + i \cdot L_t + j \quad (7)$$

unde:

$a = -3{,}20008$; $b = -0{,}02239$; $c = 13\,818{,}91469$; $d = 0{,}26204$; $e = -355{,}58696$; $f = -31{,}26782$; $g = 429{,}08424$; $h = 20{,}13625$; $i = -4560{,}5678$ $j = -4\,051{,}14349$.

Rezultatele cele mai sigure se obţin la următoarele valori ale variabilelor independente: $D_a = 19-55$ m³/h · tub; $Q_a = 10-60$ l/h · tub şi $L_t = 0{,}2-1$ m.

Comparîndu-se rezultatele din acest articol cu cele publicate într-o lucrare anterioară [8], în care s-a descris caracterizarea hidrodinamică a aparatelor Vodnár pentru debite de lichid mari (100—1 000 l apă/h · tub), se ajunge la constatarea că natura dependenţelor existente între căderea de presiune şi variabilele independente menţionate în acest articol, în unele domenii de valori, este diferită, iar gradul de influenţă a variabilelor este de alt ordin de mărime. De exemplu, la debite de lichid mari, atunci cînd $L_t = 0{,}6$ m, $Q_a = 100$ l apă/h. tub, iar ∅ = 34 mm, odată cu creşterea debitului de aer de la 19,3 la 28 m³/h. tub, căderea de presiune variază între 140 şi 130 mm col. apă. În condiţii similare, la debite de lichid mijlocii (10 l apă/h. tub), căderea de presiune variază între 69 şi 103 mm col. apă.

Bibliografie

1. DINU, G., Rev. Chim. (Bucureşti) 35, nr. 8, 1984, p. 669.
2. STANCU, Z., IVĂNUŞ, G., COROBEA, M., COCIAŞU, C. A., ISBĂŞOIU, S., ANTON, I. şi BELIZARIE, E. Rev. Chim., (Bucureşti), 35, nr. 8, 1984, p. 677.
3. ANASTASIU, V., Rev. Chim. (Bucureşti) 35, nr. 8, 1984, p. 760.
4. VODNÁR, I., Brevet R.S.R., nr. 81993, 1983.
5. VODNÁR, I., Brevet R.S.R., nr. 75628, 1981.
6. VODNÁR, I., Brevet R.S.R., nr. 89508, 1985.
7. VODNÁR, I., Brevet R.S.R., nr. 82382, 1983.
8. VODNÁR, I., Rev. Chim., (Bucureşti), 38, 1987, nr. 11, p. 996.

Intrat în redacţie: 16.I.1987

BIOTEHNOLOGIE

Biomimetism. II

c. O a treia întrebare de natură să provoace un răspuns foarte util pentru caracterizarea fenomenului şi principiului biomimetismului este: de ce este necesar biomimetismul? Adică, ce anume realizează el pentru materia vie, pentru biosisteme?

Acest răspuns implică mai multe precizări, toate decurgînd tocmai din considerarea unor trăsături fundamentale ale biosistemelor. Astfel, se impune observaţia că, de fapt, prin practica fenomenului biomimetismului biosistemele (cel puţin în sensul de organisme) îşi desfăşoară cele mai stringente relaţii, relaţiile cu mediul ambiant, sub forma schimbului de materie, energie şi informaţie. În această privinţă, este interesant de observat faptul că aceste schimburi şi deci, relaţiile pe care le implică, au loc în două trepte pe care le separă tocmai existenţa biosistemelor. O primă treaptă priveşte relaţiile biosistemelor cu mediul inanimat şi corespunde unei situaţii relativ simple, în care între cele două laturi ale procesului (biosistem şi mediul-obiect) există o diferenţă structurală marcantă. În acest fel, este posibilă o anumită separare didactică a celor două elemente ca şi cum procesul, pentru o clipă, şi-ar pierde caracterul dinamic (sau mai exact ar decurge cu o viteză insesizabilă).

O asemenea situaţie ar părea mai curînd izvorîtă din dorinţa noastră de analiză a fenomenului decît din realitate. Totuşi, din respect pentru adevăr, trebuie să recunoaştem că ni se oferă şansa de a observa că dorinţa noastră este în consens cu realitatea. Este însă vorba nu de realitatea actuală ci de una trecută, de realitatea începuturilor vieţii cînd în adevăr exista o netă diferenţă între biosisteme (foarte reduse la număr şi rudimentare) şi mediul ambiant. În acele momente unice, pline de tensiunea ruperii vieţii din neant, biosistemele încercau din greu să edifice ordinea lor proprie, caracteristică, să ia în stăpînire o parte foarte limitată din mediu, într-un mod foarte modest. Biosistemele aveau o capacitate foarte restrînsă de înţelegere a mediului, aveau un potenţial informaţional foarte limitat. Dacă în aceste momente mediul ar fi prezentat biosistemelor întreaga sa complexitate, acestea ar fi fost incapabile să se angajeze pe calea unui dialog constructiv. Ar fi pierit. Şi este foarte probabil că acest fenomen s-a întîmplat de foarte multe ori pînă cînd mediul, în cele din urmă, a acceptat un biosistem care, depăşind bariera unei anumite complexităţi şi a unei anumite valori a potenţialului său informaţional, a reuşit să răspundă primelor întrebări (a trecut proba practică a înţelegerii structurii mediului). Acesta a fost momentul smulgerii vieţii din aşa-zisul haos al structurilor inanimate.

Mediul a procedat pedagogic „instructiv", căci dacă în acel moment ar fi îmbrăcat forma unor condiţii chiar numai sahariene sau arctice, deznodămîntul este imaginabil. Şi, de asemenea, un asemenea deznodămînt este în aceste condiţii de natură să ne facă să înţelegem ce mare „bună voinţă" a fost din partea mediului să se prezinte începuturilor vieţii sub forma „supei organice" din care s-au separat primele biosisteme.

Un timp destul de lung biosistemele s-au zbătut într-o existenţă incertă, confruntîndu-se cu dificultăţile mari ale propriilor începuturi de organizare, dar au avut avantajul unor relaţii liniştite şi simple. Existau numai ele şi mediul.

Dacă atunci biosistemele s-ar fi întîlnit cu un mediu în care ar fi apărut proprii lor urmaşi din zilele noastre, ele ar fi dispărut în mod sigur, căci ar fi trebuit să înţeleagă (să mimeze) modele care ar fi depăşit categoric posibilităţile lor şi aşa destul de reduse. Cu timpul, însă, în mod paralel, au crescut atît posibilităţile biosistemelor de a interpreta mediul, cît şi structura mediului, ca urmare a evoluţiilor biosistemelor, astfel încît, în momentul de faţă, biosistemele angajează relaţii cu un mediu care nu mai este în întregime inanimat (noţiunea actuală de mediu include şi biosfera) dar care nici nu mai prezintă probleme simple de genul: ce se face cu un aminoacid? la ce foloseşte o moleculă de ATP? ce sens au dezoxipentozele? etc. Acum biosistemele au capacităţi mari, însă dificultăţile au devenit şi ele mai mari. În prezent, biomimetismul îmbracă o nouă formă pe care am putea-o numi autobiomimetism, deoarece pentru biosisteme au ajuns frecvente situaţiile în care ele consideră drept mediu alte biosisteme. Această atitudine realistă care îmbracă uneori aparenţa unei agresivităţi pe care o observăm în relaţiile antibiotice dar şi a cooperării, vizibilă în cadrul relaţiilor probiotice, porneşte de la necesitatea asimilării componentelor mediului. La nivelul relaţiilor biosistemului cu părţile vii (tot biosisteme) ale mediului acest schimb de materie, energie şi informaţie, care pînă acum era denumit simplu asimilaţie, devine principiul troficităţii (exprimat în noţiuni ca relaţii trofice, lanţuri trofice, piramide trofice etc.). Aceste relaţii ilustrează în mod fericit ideea că un mediu prea complicat restrînge posibilităţile de existenţă ale unui biosistem. Sau, mai exact vorbind, existenţa unui biosistem superior în calitate de mediu este strivitoare şi nocivă. În această privinţă, sînt deosebit de semnificative cazurile de evoluţie regresivă. Ele sînt posibile în cazul unor paraziţi care îşi duc viaţa în corpul unor vieţuitoare, biosisteme mult mai puternice, pe care le exploatează în calitate de mediu. Datorită acestei situaţii, parazitul îşi simplifică din ce în ce mai mult structura, menţinînd doar ceea ce îi asigură legătura cu „gazda" în sensul „dorit" de el.

În acest fel, pentru parazit apare o adaptare, o specializare, foarte avansată, dar preţul este foarte mare: parazitul pierde, odată cu întreaga sa complexitate structurală, însăşi capacitatea de a mai putea avea relaţii cu mediul. Devine total dependent de gazdă şi, în multe situaţii, aceasta îl şi elimină,

specia gazdei tratîndu-l pe parazit doar ca pe un mijloc (adesea controlat) al propriei evoluții. Parazitul evoluează în sensul adaptării la mediu, dar acest mediu îi comandă evoluția pe linia unor simplificări dezastruoase fără ca parazitului să-i crească posibilitățile de înțelegere a mediului. Din contră, acesta devine tot mai mult o enigmă (vie) pe care parazitul o caută cu disperare în dauna propriului său viitor. Avansînd pe calea evoluției regresive prin parazitism, biosistemul pierde elementele cele mai caracteristice însuși procesului evoluției: creșterea complexității structurale și a potențialului informațional. Acestea ilustrează faptul că biomimetismul este, în mod normal, un fenomen cu caracter activ (cu mari valențe cognitive), bilateral, constituind un dialog permanent cu mediul. În cursul acestui dialog, și ca urmare a desfășurării sale, biosistemul își dezvoltă progresiv propria structură, adică evoluează. Altfel spus, biosistemul evoluează datorită tocmai relațiilor sale cu mediul. Și aceste relații îmbracă din partea biosistemului forma deosebit de caracteristică a biomimetismului. Biomimetismul constituie, totodată, calea ridicării biocompatibilității prin evoluția biosistemelor. În același timp, însă, biocompatibilitatea trasează limitele între care, cel puțin inițial, acționează biomimetismul. Caracterizarea biomimetismului implică, între altele, dar nu în ultimul rînd, un caracter cognitiv. Un asemenea caracter are ca bază potențialul informațional al unui biosistem.

Biomimetismul realizează o creștere a acestui potențial și, din acest punct de vedere, el este un act major de evoluție a biosistemului. În felul acesta, biosistemul devine autoinstructibil căci, cunoscînd mediul, biosistemul își amplifică posibilitățile de cunoaștere, evoluează spre autocunoaștere mijlocul superior al autoorganizării.

Conștientă sau inconștientă, autoorganizarea este rezultatul autocunoașterii. Pentru biosistem, cea mai elevată formă de cunoaștere cunoașterea umană, este departe de a fi capabilă de performanțe vizibile și conștiente de autoorganizare a biosistemului pe care îl reprezintă omul. Chiar dacă nu va fi mereu așa, în prezent, procesul cunoașterii are multe elemente subterane, insesizabile și în cazul biosistemelor „inferioare" (de fapt atît de inteligente!) procesul cunoașterii este fundamental pentru evoluție. Din acest motiv, posibilitatea descrierii sale chiar și aproximative, prin laturile cognitive ale biomimetismului, manifestare fundamentală a biosistemelor, este de cea mai mare importanță.

Biomimetismul angajează cunoașterea în două sensuri care țin de mecanismul instalării și desfășurării sale.

Primul act cognitiv implicat de biomimetism este stabilirea relației biomimetice dintre biosistem și mediu.

Se admite, în general, că este vorba de un act de biocompatibilitate. Dar acesta intervine prin criterii de biocompatibilitate. Angajamentul biosistemului constituie un răspuns afirmativ, pe care structura sa o dă elementului care devine obiect al relației biomimetice. Biosistemul și-a recunoscut capacitățile funcționale, și, prin ele, pe cele structurale. Apare o biocompetență față de elementul de mediu, căruia i se adresează biosistemul și este evident că o competență derivă dintr-o cunoaștere. Biosistemul își asumă obligația de a stabili ordinea evenimentelor în al căror cadru se va dezvolta. Obligatoriu, pornind de la o sursă proprie de informație (structura proprie) biosistemul va acționa analogic. Aceasta din punctul de vedere al începutului procesului. În ceea ce privește desfășurarea sa, mecanismul analogic devine din ce în ce mai evident. Biosistemul extrage informația conținută în obiectul preocupărilor sale prin mimarea structurii acestuia (adesea prin complementarism, dar nu întotdeauna astfel). Se obține, astfel, o imagine materială sau imaterială mai greu sau mai ușor de observat. Această imagine, acest model, corespunde sau nu realității, prin prisma criteriului de reflectare impus de biosistem. Procesul continuă cu redactarea unei serii de imagini omoloage, pînă la realizarea suprapunerii totale a imaginii peste obiect. Cînd reflectarea este exactă, obiectul devine accesibil biosistemului. Dar acest proces de realizare de copii succesive se bazează pe principiul analogiei fără a cărei aplicare nu este posibil. De altfel, faptul că biomimetismul este o formă specifică de manifestare a principiului analogiei la nivelul biosistemelor, este un fapt de mare importanță, căci, prin acest principiu, se recunoaște legătura genetică a biosistemelor cu sistemele inanimate. De asemenea, se realizează legătura actuală cu aceste sisteme, faptul prezintă interes și prin faptul că în Universul cunoscut analogia constituie fundamentul proceselor de cunoaștere. Pentru biosisteme, cunoașterea este fundamentală, ea este scopul și mijlocul existenței lor și, în acest sens, este elocvent să se menționeze compușii cei mai importanți pentru multe biosisteme. Aceștia sînt acizii nucleici (în principal dezoxiribonucleici). Este interesant și totodată semnificativ faptul că acești compuși cu o funcțiune exclusiv informațională, de cunoaștere, admit ca mecanism al evoluției lor tocmai procesul formării copiilor. Acest proces nu se întrerupe niciodată alimentînd succesiunea infinită a generațiilor. Procesul succesiunii generațiilor este infinit datorită schimbării permanente a mediului și, odată cu el, a biosistemului care îl reflectă. Acest exemplu situează procesul biomimetismului în zona maximă sesizabilă a structurării materiale a biosistemelor. Este prudent ca lucrurile să rămînă astfel pînă la precizarea mai avansată a unor zone de structurare imaterială a biosistemelor. Împingînd analiza în domeniul structurilor energetice și informaționale, rezultatele riscă să nu fie foarte evidente și nici beneficiile biotehnologice nu pot fi imediate în această situație. Totuși, importanța acestui principiu s-a dovedit covîrșitoare în acest domeniu, ignorarea sa a adus pierderi materiale mari care s-au concretizat în cercetări infructuoase și uneori în rezultate păgubitoare.

M. ZAMFIR

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Locul produselor chimice în ansamblul economiei din S.U.A. în perioada 1984–1985

În tabelul 1 sînt prezentate principalele sectoare economice cu contribuție majoră la evoluția economiei americane în perioada 1984—1985, sectoare ierarhizate după două criterii: creșterea efectivului de personal și creșterea volumului producției. Dintre produsele chimice, primele apar materialele plastice (rang 10 și 12) și apoi medicamentele, cu cifră de rang 14, la creșterea volumului producției.

Este evidentă deplasarea accentului contribuției sectoarelor de activitate economică de la industrii bazate pe prelucrarea resurselor fosile către cele ce se bazează pe tehnologii înalt performante, către servicii.

Problèmes économiques, nr. 2033, 16 dec. 1987, p. 4.

G.M.

Tabelul 1

IERARHIZAREA PRINCIPALELOR SECTOARE ECONOMICE DIN S.U.A. ÎN PERIOADA 1984—1985

Sectorul	Creșterea efectivului de personal		Creșterea volumului producției	
	ritm anual	rang	ritm anual	rang
Servicii medicale	4,3	1	4,5	11
Servicii de întreprindere	4,2	2	5,1	7
Echipament informatic	3,7	3	8,4	1
Echipament logistic	3,7	4	5,6	6
Transport	3,5	5	—	—
Consulting pentru întreprinderi	3,5	6	—	—
Aparate științifice	2,9	7	4,8	9
Aparate medicale	2,8	8	4,8	10
Stomatologie	2,6	9	—	—
Materiale plastice	2,5	10	4,3	12
Servicii financiare	2,5	11	—	—
Locuințe	2,5	12	4,2	13
Aparate radio și TV	2,3	13	5,0	8
Tehnică spațială	2,2	14	5,7	5
Componente electronice	2,1	15	7,6	2
Medicamente	—	—	4,5	14
Comunicații	—	—	6,6	3
Optică	—	—	4,3	12
Telefonie	—	—	6,0	4

Creșterea capacității mondiale de bioxid de titan

Continuă extinderea capacității mondiale de fabricare a bioxidului de titan, corespunzător creșterii consumului și prețului avantajos al acestui produs, cu utilizări din ce în ce mai largi în economie. Există și părerea că unul dintre indicatorii nivelului de dezvoltare a unei țări este și consumul de TiO_2 pe locuitor.

După cum rezultă din datele înscrise în tabelul 1, concomitent cu extinderea și construirea de noi instalații de TiO_2 are loc și o modernizare radicală a instalațiilor vechi, epitetul de radical desemnînd trecerea de la procedeul sulfat, la noul procedeu, clorură, care nu mai pune vechile probleme pentru protecția mediului înconjurător, probleme specifice procedeului sulfat.

Tabelul 1

CREȘTEREA CAPACITĂȚII MONDIALE DE BIOXID DE TITAN

Țara	Firma	Capacitatea, mii t/an		Procedeul utilizat
		instalația veche	instalația nouă	
R. F. Germania	Sachteben Chemie	15	80	sulfat
Olanda	T D F Tiofina	—	40	clorură
Belgia	Kronos Titan	—	40	clorură
Franța	Thann et Moolhouse	5	30	sulfat
Franța	Tioxide France	25	100	sulfat
Canada	Tioxide Canada	10	45	sulfat
Canada	NL Chem Canada	38	38*	sulfat
S.U.A.	Ken McGee Chem.	19	25	clorură
S.U.A.	SCM Chemical Corp.	8	80	clorură
Arabia Saudită	Crystal Pigment Co	45	45*	clorură
Australia	SCM Chemical Ltd	35	70	clorură
Brazilia	Du Pont do Brasil	60	60*	clorură
Coreea de Sud	Du Pont	60	60*	clorură
Coreea de Sud	Lucky adv. Mat. Inc.	30	30*	clorură
Argentina	Industries Patagon.	25	25*	clorură

* instalații nou construite

Chemische Industrie, nr. 11, 1987, p. 34.

G.M.

Rolul critic al îngrășămintelor chimice în viitorul economiei mondiale

International Fertilizer Industry Association Ltd. din S.U.A. a prezentat la I.M. Food Production Conference (ținută în anul 1987, la Madrid), considerațiile sale privind perspectiva industriei mondiale a îngrășămintelor chimice în legătură cu dezvoltarea agriculturii.

Se apreciază că, pînă în anul 2000, producția de substanțe chimice fertilizante trebuie să crească cu 50 mil. t, creștere impusă de necesitatea asigurării alimentelor în țările în curs de dezvoltare. Această creștere de 50 mil t corespunde la producția a 90 de instalații de amoniac (cu capacitatea unitară de 1 000 t/zi N), 37 de instalații de acid fosforic (cu capacități unitare de 1 000 t/zi P_2O_5) și deschiderea a 7 mine de săruri potasice (echivalent la 1,5 mil. t/an K_2O).

Această apreciere a specialiștilor firmei din S.U.A. nu include și activitatea de modernizare a instalațiilor existente.

Dinamica necesarului de substanțe fertilizante va trebui privită diferențiat, în funcție de zona luată în considerare. Astfel, în timp ce țările industrializate au piața — și deci și necesarul de îngrășăminte — saturată (stagnarea consumului), la care se adaugă, în prezent și în perspectivă, și probleme de protecție a mediului înconjurător concretizate ca restricții impuse consumului acestora, în țările în curs de dezvoltare, consumul îngrășămintelor chimice este critic pentru asigurarea necesarului de alimente pe un fundal al creșterii demografice continue.

Politicile guvernamentale din țările industrializate nu mai stimulează creșterea consumului de îngrășăminte, subvențiile guvernamentale s-au redus, dat fiind excedentul de produse agricole din ultimii ani. Pe de altă parte, rata creșterii populației este scăzută, deci nu sînt motive de a prevedea o creștere a consumului de îngrășăminte în viitor în aceste țări.

În țările în curs de dezvoltare, la creșterea necesarului acestora de îngrășăminte chimice se înscriu ca factori restrictivi disponibilitățile limitate de valută pentru achiziții de substanțe fertilizante sau dificultățile de edificare a unei industrii proprii de îngrășăminte chimice.

Sînt previzibile modificări în fluxul mondial al comerțului cu îngrășăminte chimice: țări cu mare pondere pe piața mondială, precum China, India și Brazilia au făcut progrese foarte mari pentru asigurarea necesarului propriu de cereale, ceea ce s-a regăsit în fluxul mondial de import-export.

În aprecierea raportului dintre utilizarea îngrășămintelor chimice și randamentul recoltelor din agricultură trebuie ținut seama, în prezent și în perspectivă, și de alți factori determinanți ai nivelului recoltelor, precum: tehnicile de prelucrare a pămîntului, calitatea semințelor, tipul culturilor și răspunsul lor la aplicarea îngrășămintelor chimice, ciclul culturilor etc. care pot acționa complementar cu recurgerea la fertilizanți de tipul îngrășămintelor chimice, sau se pot constitui ca factori de reducere a necesarului de îngrășăminte. Irigațiile se constituie, de asemenea, ca mijloc important de creștere a nivelului recoltelor, dar și de majorarea consumului de îngrășăminte chimice, existînd o proporționalitate directă între suprafețele irigate și consumul de îngrășăminte.

Fertilizer International, nr. 256, dec. 1987, p. 12.

G.M.

Importul și exportul de produse chimice dintre U.R.S.S. și R. F. Germania

Importul și exportul de produse chimice dintre U.R.S.S. și R. F. Germania — privit în dinamica a trei ani (tabelul 1 și 2) permite conturarea direcțiilor care apar fluxurile dintre cele două țări, de produse chimice.

Potențialul industrial al fiecăreia dintre cele două țări se regăsește prezent în balanța importului și exportului. Sînt posibile și considerații, pe termen lung, privind luarea deciziilor de dezvoltare a unor grupe de produse în perspectivă. Ponderea industriei chimice în totalul importului și exportului R. F. Germania din și către U.R.S.S. reprezintă circa 1/6 la import și circa 1/5 la export, în valori absolute importul R. F. Germania este de aproximativ 5 ori mai mic decît exportul de produse chimice.

Tabelul 1

IMPORTUL DE PRODUSE CHIMICE AL R. F. GERMANIA CĂTRE U.R.S.S. ÎN PERIOADA 1985—1987, mii D.M.

Produsul	Importul efectuat în perioada:			
	1985	1986	1986 ianuarie-august	1987 ianuarie-august
Total import	13 679 055	9 365 805	6 762 748	4 704 153
din care:				
— industria chimică	332 089	225 045	160 823	130 753
din care:				
produse chimice anorganice	18 397	18 460	12 971	9 000
produse chimice organice	205 826	117 032	85 926	70 042
baze pentru medicamente	861	402	280	824
uleiuri și grăsimi naturale	1 113	1 376	1 053	104
rășini naturale	48	487	114	9
lubrifianți industriali	1 346	566	457	157
îngrășăminte fosfatice	—	2 735	1 323	—
alte îngrășăminte chimice	2 124	19	16	—
pesticide	—	—	20	—
polimeri	50 415	31 744	22 212	11 400
cauciuc sintetic	16 179	19 021	11 991	12 381
fibre chimice	8 373	9 110	5 271	5 281
pigmenți minerali	5 376	4 555	3 143	1 879
coloranți organici	8	421	385	121
lacuri	1 109	769	769	15
produse farmaceutice	8 663	10 523	8 720	13 038
produse de higienă	151	86	54	17
produse pirotehnice	43	10	10	—
electrocorund	11 598	7 996	5 451	5 039

Tabelul 2

EXPORTUL DE PRODUSE CHIMICE AL R. F. GERMANIA CĂTRE U.R.S.S., mii D.M.

Produsul	Export efectuat în perioada:			
	1985	1986	1986 ianuarie-august	1987 ianuarie-august
Total export	10 527 469	9 374 290	6 535 430	5 324 185
din care:				
— industria chimică	1 823 899	1 562 089	1 219 024	1 116 739
din care:				
produse chimice anorganice	71 614	54 904	33 111	27 383
produse chimice organice	394 474	293 105	220 565	249 628
uleiuri și grăsimi naturale	10 305	11 711	7 574	9 931
ceruri	1 364	2 257	2 231	1 403
uleiuri industriale	10 713	5 979	4 705	2 648
îngrășăminte azotoase	3	1	1	3 499
pesticide	365 631	348 619	310 599	139 231
polimeri	254 790	232 107	179 452	179 412
cauciuc sintetic	34 454	30 232	26 271	3 333
fibre chimice	272 294	240 543	163 989	162 280
coloranți minerali	23 756	14 328	14 755	20 612
cerneluri tipografice	6 894	5 264	3 541	1 217
coloranți organici	43 432	48 315	42 414	46 395
lacuri	55 991	63 170	44 967	60 070
adezivi	13 880	16 070	11 921	10 617
tananți	1 917	1 859	1 562	4 066
auxiliari textili	79 297	57 691	50 320	70 705
auxiliari pentru construcții	74	101	24	1 538
materiale izolatoare	132	275	275	89
produse farmaceutice	10 983	10 139	8 266	9 753
săpun și detergenți	32	11	9	1
produse de higienă	3 530	1 437	116	176
substanțe de curățat	690	118	13	129
substanțe fotochimice	12 568	5 058	947	7 465
materiale de birou	1 813	1 653	725	950
electrocorund	2 277	4 071	3 188	241

Chemische Industrie, nr. 1, 1988, p. 32.

G.M.

Instalații mobile de ambalat îngrășăminte chimice

Instalația mobilă de ambalat îngrășăminte chimice cunoscută sub denumirea de Alveley (aparținînd firmei Digwood-Anglia) este amplasată pe un trailer articulat, ceea ce îi asigură o mobilitate deplină. Utilajul a fost astfel proiectat încît instalația poate fi pusă în funcțiune în întregime în mai puțin de 30 min.

Instalația este compusă dintr-un rezervor din care materialele de tipul pulberilor, granulelor și cristalelor pot curge liber. Capacitatea acestui buncăr este de 2 t, considerînd că materialele vehiculate în instalație au densitatea de circa 1 t/m³. Rezervorul de materie primă este încărcat cu sisteme foarte diferite, pentru a-i conferi flexibilitate, inclusiv posibilitatea de a fi încărcat cu material direct din vapor.

Din buncărul de depozitare, materialele sînt vehiculate pneumatic, controlate și alimentate cu o bandă transportoare înclinată spre buncărul de alimentare al fazei de ambalare. La această fază, pot fi încărcați saci la capacități între 25,50 și 200 kg fiecare; sacii pot fi de tip convențional sau conteinere flexibile. La schimbarea tipului de ambalaj se înlocuiește capul de ambalare.

De la faza de ambalare, o bandă transportoare cu înclinație variabilă poate dirija sacii la un mijloc de transport oarecare. Se produc două tipuri de instalații Alvely: una cu capacitatea unitară de 30 t/h, cu un singur cîntar prevăzut în schema ei tehnologică și o altă variantă, cu capacitatea de 60 t/h, prevăzută cu două module de cîntărire-ambalare dispuse pe o parte și alta a utilajului. Instalațiile de cîntărire au sistem de control independent, putînd fi operate separat sau împreună. Instalația este proiectată și realizată astfel încît să fie protejată împotriva umidității din atmosferă.

Opțional, instalația poate fi prevăzută cu dispozitive de încărcat conteinere cu capacitatea de 1 t; sacii pot fi de hîrtie, fibre țesute etc.

Ca utilaje auxiliare, pot fi oferite compresoare de aer sau generatoare electrice acționate cu motor diesel.

Fertilizer International, nr. 258, febr. 1988, p. 18.

G.M.

În S.U.A. producția și vînzările de îngrășăminte chimice cresc, consumul propriu scade

Consumul propriu de îngrășăminte chimice al S.U.A., în anul 1987 a scăzut, în timp ce nivelul producției a crescut: astfel, consumul intern a scăzut cu 1,9% sau de la 44,1 mil t s. la 43,4 mil t s conform datelor comunicate de National Fertilizer Development Center. Consumul este neuniform repartizat pe suprafața Statelor Unite: cinci state, Illinois, California, Iowa, Texas și Indiana consumă peste 1/3 din întreg necesarul intern.

Consumul de substanță nutritivă a scăzut puțin, de la 19,7 mil s t la 19,2 mil s t, din care sorturile cu azot au scăzut cu 0,7%, ajungînd la 10,3 mil s t, cu 3,9% la sorturile pe bază de P_2O_5 care au ajuns la volumul de puțin peste 4 mil ts și cu 4% la sorturile pe bază de K_2O, care reprezintă 4,9 mil ts.

În a doua jumătate a anului 1987, producția de substanțe nutritive a crescut față de aceeași perioadă a anului 1986, cu 11% la sorturile azotoase, cu 10% la fosfatice și cu 1% la îngrășămintele potasice. Producția a cunoscut creșteri mai accentuate: cu 11% la amoniac, 18% la uree, 10% la acid fosforic, 21% la DAP.

Creșterea volumului îngrășămintelor chimice exportate s-a făcut într-o proporție mai mare decît creșterea producției,

mobilizîndu-se stocurile existente: stocul de îngrășăminte chimice azotoase a scăzut cu 18%, cu 11% a scăzut stocul la sorturile de îngrășăminte fosfatice și cu 60% la îngrășămintele potasice, față de volumul fizic al îngrășămintelor chimice înregistrat anul anterior.

Această poziție bună a amplificării exportului, a creșterii volumului producției și reducerii stocurilor existente pare să reprezinte încheierea perioadei în care S.U.A. a fost țară net importatoare de îngrășăminte chimice. Se apreciază că această tendință continuă să caracterizeze dezvoltarea consumului, producției și exportului S.U.A. de îngrășăminte chimice, consolidînd poziția S.U.A. pe piața mondială.

Fertilizer International, nr. 218, febr. 1988, p. 11.

G.M.

Valorificarea nisipului petrolifer

Realizarea unei instalații pentru prelucrarea nisipului petrolifer, în valoare totală de 3 mrd. dolari este un proiect luat în discuție pentru a fi amplasat la Est de localitatea Fort McMurroy-Alberta. Proiectul cunoscut sub denumirea de OSLO (Other Six Leases Operation) presupune participarea a 6 firme, fiecare avînd interes în închirierea celor 188 000 acri de teren ce revin instalației OSLO. Acest teren este deținut de Esso Canada Ressources și Canadian Occidental în proporție de 25% fiecare, Gulf Canada deține 20%, Petro Canada 15%, Alberta Oil Sands 10% și Pan Canadian 5%.

Negocierele financiare au loc, în prezent, atît la nivel provincial cît și guvernamental: dacă aceste negocieri se încheie favorabil, două programe vor fi concretizate în anii 1988—1989 pentru a face proiectul viabil în întregime; el va deveni productiv în perioada 1994—1995. Producția preliminară de petrol obținut din valorificarea nisipurilor va trebui să atingă 3,75 mil. t/an.

Sulphur, nr. 194, ian.-febr. 1988, p. 17,

G.M.

Redeschiderea instalației de la Fort McMurroy

În urma unei incendiu izbucnit la data de 11 oct. 1987, instalația de prelucrare a nisipurilor petrolifere din localitatea Fort McMurroy, aparținînd firmei Suncor Inc. a fost repusă în funcțiune. Incendiul a afectat îndeosebi instalația a III-a din zona de extracție, unde țițeiul era separat de nisip. Daunele provocate de incendiu sînt estimate la 50—60 mil. dolari.

Producția normală este de 2,5 mil t/an țiței sintetic și 250 t/zi sulf recuperat; producția a fost întreruptă pînă în luna ianuarie 1988. Capacitatea de producție va ajunge la normal în 3 luni după punerea în funcțiune.

Sulphur, nr. 194, ian.-febr. 1988, p. 12.

G.M.

Explozie la o rafinărie din S.U.A.

La sfîrșitul lunii noiembrie, instalația de alchilare a firmei Mobil Oil din localitatea Torrance-California a fost serios avariată și 4 oameni răniți, în urma unui incendiu care a durat 30 h. Rapoartele întocmite cu acest prilej au apreciat că instalația — pe ansamblul ei — va rămîne oprită cel puțin o săptămînă, iar instalația de alchilare va rămîne în afara procesului de producție mai multe luni. Producția de sulf recuperat a fost, de asemenea afectată, trebuind să treacă mai multe luni pînă ce capacitatea normală de producție va fi atinsă treptat.

Cu prilejul operațiilor de refacere a instalației avariate, va fi realizată și o fază nouă, de hidrotratare, care va valorifica 100 t/zi sulf. Această nouă instalație va fi realizată de firma Kellogg.

Sulphur, nr. 194, ian.-febr. 1988, p. 14.

G.M.

Importul de îngrășăminte chimice al Chinei

În anul 1987, R. P. Chineză a importat o cantitate record de îngrășăminte chimice, ca urmare a Programului de autosatisfacere a nevoilor de produse agricole ale țării. Pentru comparație, în anul 1984, importul de îngrășăminte chimice a fost de 9,2 mil. t, față de 16 mil. t în 1987, cu aproape 5 mil. t mai mult decît în anul 1986.

Se crede că acest ritm înalt al importului va fi menținut și în continuare. Industria națională este stimulată de guvern să acopere treptat diferența dintre consum și producție, astfel ca, în viitor, să se ajungă la autosuficiență în ceea ce privește necesarul de substanțe fertilizante al agriculturii. Dar această expansiune rapidă a producției industriale proprii nu este ușor de realizat, din cauza distanțelor mari la care trebuie să se transporte minereul de potasiu și fosfor. Pe de altă parte, China nu poate realiza toate sortimentele de îngrășăminte chimice solicitate de agricultură. De exemplu, industria proprie produce superfosfat, dar fermierii preferă să utilizeze DAP, îngrășăminte complexe de tipul NPK, care se aplică mai ușor și sînt mai eficiente.

Dintre proiectele în realizare, la Anning-Kuaming se construiește una dintre cele mai mari capacități de îngrășăminte chimice fosfatice care va produce 2 mil. t îngrășăminte, în trei sorturi de bază. În prima etapă, capacitatea de producție va ajunge la 1 000 000 t (sort Heavy calcium) și 60 000 t fosfor galben; la capacitatea deplină, se vor produce 1 200 000 t îngrășăminte chimice și 180 000 t fosfor galben; această performanță se așteaptă a fi atinsă în anul 1995.

Un studiu de fezabilitate pentru construirea unui complex de îngrășăminte tip NPK ce ar urma să fie amplasat în provincia Hubei este comandat de guvern. Se are în vedere o capacitate de producție de 160 000 t NPK de tip concentrat, 105 000 t acid sulfuric și 35 000 t acid fosforic.

Banca Mondială a semnat o înțelegere cu R. P. Chineză la sfîrșitul lunii decembrie 1987 pentru acordarea unui credit de 97,4 mil. dolari destinat construcției complexului de fosfați de la Xuanwei-Yunnan și altor 4 instalații identice de uree ce urmează a fi amplasate în alte localități. Instalația de la Xuanwei va produce 240 000 t/an DAP/NPK și 93 000 t/an P_2O_5 și are și capacitatea de a produce îngrășăminte complexe tip NPK; această investiție se așteaptă să intre în funcțiune în anul 1992.

Instalațiile de uree vor produce cîte 132 000 t/an fiecare. Cu toate aceste investiții, debalanțarea dintre consum și producție nu poate fi rezolvată rapid, astfel încît R. P. Chineză rămîne încă un importator însemnat pe piața mondială. Fluxurile de produse fertilizante de pe piața mondială vor fi puternic marcate de necesarul R. P. Chineze.

Fertilizer International, nr. 218, febr. 1988, p. 10.

G.M.

Cooperare între Dupont — S.U.A. și R. S. Cehoslovacă

Comitetul de Stat pentru dezvoltare științifică, tehnologică și investiții din R. S. Cehoslovacă a semnat acordul de cooperare științifică și tehnică cu firma Dupont de Nemours din S.U.A. Domeniul principal ce face obiectul acestui acord îl formează colaborarea în producție pentru produse chimice. Firma Dupont activează de circa 20 de ani pe piața R. S. Cehoslovace.

Dupont a semnat o înțelegere similară cu R. P. Bulgară, anul trecut și de asemenea, a reînnoit înțelegerea de colaborare în domeniul industriei chimice cu U.R.S.S. pentru următorii 10 ani. Acordul cu R. S. Cehoslovacă este semnat pentru 5 ani, cu opțiune pentru reînnoire.

Dintre obiectivele colaborării cu R. S. Cehoslovacă, se detașează schimbul de tehnologie și introducerea în fabricație a noilor produse; se are în vedere, cu prioritate, biotehnologia. Deja, R. S. Cehoslovacă a primit ajutor în producția de pesticide și fungicide destinate protecției cerealelor și culturilor de struguri.

Fertilizer International nr. 258, febr. 1988, p. 10.

G.M.

Piața mondială a ureei în anii 1987 și 1988

Una din caracteristicile de bază ale pieței internaționale ale ureei este concentrarea cererii și, în consecință, piața este vulnerabilă la intențiile acestor cumpărători, atît în anul 1986 cît și în anul 1987. De exemplu, absența a doi consumatori importanți precum India și China, în anul 1986, a dus la încetinirea tranzacțiilor comerciale pe piața mondială a ureei, după cum revirimentul din anul 1987 al prețului ureei s-a datorat celor două țări care au importat, pentru consum intern, cantități mari de îngrășăminte chimice, de tip uree.

În anul 1987, China a contractat 2,5 mil t uree pentru prima jumătate a anului, cea mai mare cantitate fiind comandată de către furnizorii din U.R.S.S. și Orientul Mijlociu; această comandă a înviorat piața mondială a ureei pentru prima parte a anului 1987. La sfîrșitul anului 1987, China avea asigurată pentru anul 1988, cantitatea de 3,8 mil t uree, față de anul 1986, cînd importul total al Chinei a ajuns la 3,4 mil. t uree.

Evident că aceste creșteri suplimentare de uree au avut la bază obiectivul creșterii producției agricole, care, conform planului, a trebuit, în anul 1987, să ajungă la 407 mil t cereale, cantitate egală cu producția record obținută în anul 1984. Nu se putea realiza această sarcină, dacă nu se asigura necesarul de îngrășăminte cu azot, apreciindu-se ca necesară o doză de 60 kg s.a./t cereale pe care fermierii le vînd statului.

Un alt factor care, paradoxal, a contribuit la dinamizarea pieței ureei, în anul 1987, a fost investigațiile anti-dumping efectuate în S.U.A. asupra importurilor de uree în această țară. Ca urmare, a scăzut importul din unele țări și a crescut importul din țări pînă acum fără prezență notabilă pe piața mondială a îngrășămintelor chimice. Dintre aceștia noi veniți se remarcă Mexicul, Trinidadul, țările arabe etc.

Prețurile la uree au crescut în cei doi ani luați în comparație: dacă în primul trimestru al anului 1987 prețul ureei în condiții f.o.b. vrac Orientul Mijlociu au fost de 67—73 dolari/t, acestea au ajuns, în decembrie 1987 la 85—90 dolari/t, preț care se menținea și în continuare. Cu toate aceste condiții favorabile, exportul de uree din S.U.A., mai ales către R. P. Chineză și Filipine, nu a atins, în prima jumătate a anului, decît 425 000 t, comparativ cu 497 000 t anul 1986.

Cu efecte pozitive se înregistrează creșterea vînzărilor de uree din S.U.A. către țările din Europa Occidentală, export favorizat de declinul dolarului, taxele de transport reduse pe Oceanul Atlantic ceea ce a făcut ca ureea exportată de S.U.A. să devină competitivă pe piețele Europei Occidentale.

Ca răspuns la creșterea cantităților de îngrășăminte chimice vîndute pe piața Europei Occidentale, țările membre C.E.E. au propus ca lista țărilor ce urmează a fi investigate pentru dumping să fie completată și cu S.U.A.

India, rămîne în anul 1987 notabilă prin absența sa pe piața îngrășămintelor de tip uree, din cauza restricțiilor guvernamentale la exportul de valută; sînt încurajate, în schimb, tranzacțiile de import în valuta națională (rupii), contrapartidă etc. Pe această bază, între India și U.R.S.S. s-a stabilit un contract pentru importarea unei cantități de 0,5 mil. t uree.

Dintre noii intrați pe piața mondială a ureei este menționat prezența Pakistanului, care de la un mic exportator în anii '80 a devenit, în anul 1986 și în 1987 un mare importator de uree. Această creștere rapidă a consumului Pakistanului este răspunsul fermierilor la politica guvernului de acordare de subsidii pentru achizițiile de îngrășăminte chimice. Sistemul de distribuție s-a perfecționat, a devenit mai flexibil, înlesnind creșterea cantităților de substanță activă livrată către fermieri, la timpul cel mai potrivit pentru recoltă.

Achizițiile de uree ale Pakistanului de pe piața mondială au depășit 400 000 t în anul 1987, comparativ cu 66 310 t în anul 1986. Dată fiind poziția geografică a Pakistanului, țările din Golful Arabic sînt favorizate ca exportatori, ele contribuind cu 124 000 t la importul Pakistanului din anul 1987. Țările din Europa de Răsărit rămîn însă, principalele exportatoare de uree, ele livrînd 200 000 t în anul 1987.

Au crescut importurile de uree din Japonia explicate prin consolidarea poziției yenului pe piața mondială a valutelor și ca rezultat al măsurilor de raționalizare-modernizare a fabricației proprii de uree, ceea ce a dus la competitivitatea acestui produs. În consecință, importul de uree din Japonia a ajuns la 113 838 t N în anul 1987, comparativ cu 44 652 t N în anul anterior.

Indonezia și-a limitat exportul din cauza dorinței guvernului de a stimula consumul intern în interesul creșterii producției agricole. Guvernul urmărește ca sectorul agricol să capete o importanță din ce în ce mai mare în economia țării, pentru a slăbi astfel influența petrolului asupra industriei, petrolul depinzînd, în prezent, de conjunctura pieței mondiale și de motivații geopolitice.

Una din primele măsuri luate de guvern pentru întărirea poziției agriculturii este interzicerea exportului ureei din Indonezia în perioada martie 1986 — martie 1988.

În concluzie, pot fi luați în considerare următorii factori caracteristici pieței ureei în anul 1987, cu continuitate și în anul 1988:

— cererea de îngrășăminte chimice de către R. P. Chineză;
— activitatea anti-dumping din S.U.A. și din țările membre C.E.E.;
— rolul crescînd al Japoniei și Pakistanului pe piața mondială a ureei;
— reducerea importului de către India.

Ca urmare a acestor factori, prețul ureei va fi mai ferm în anul 1988.

Nitrogen, nr. 171, ian.-febr. 1988, p. 19.

G.M.

• tehnico-științifice

Procedeu rapid de determinare a ionului de sulfat

Determinarea concentrației ionilor de sulfat în diferite faze în timpul fabricării acidului fosforic și a îngrășămintelor cu fosfați poate fi o analiză laborioasă, care necesita timp mai mult, din cauza interferenței altor reacții din sistem. Societatea CSBP and Farmers Ltd. din Australia a pus la punct un procedeu care se bazează pe o titrare care este capabilă să determine concentrația ionilor de sulfat în 6—8 min.

Sistemul utilizează un echipament complet modificat și un mediu de titrare cuaternar (apă plus trei solvenți). O metodă fotoelectrică special adoptată se utilizează pentru a detecta punctul final al analizei cu indicator de absorbție. Toți parametrii sînt înregistrați în memoria instrumentului, astfel încît măsurătorile se pot face pe loc. Nu este necesar să se purifice proba înainte de analiză și acest lucru economisește timp. Acest procedeu se poate aplica la determinarea ionilor de sulfat în acizii fosfatici și în nămolurile filtrate de la producerea acidului fosforic de cale umedă. Sînt necesare schimbări foarte mici pentru a adopta acest procedeu la determinarea concentrației ionilor de sulfat, în general în orice probe.

Phosphorus and Potassium, nr. 153, ian. — febr. 1988, p. 32.

L.B.

Cercetări pentru găsirea de noi îngrăşăminte

Deşi utilizarea îngrăşămintelor anorganice sintetice a fost bine stabilită, pe plan mondial se fac cercetări pentru a se găsi alte căi de obţinere a îngrăşămîntului sau care să fie mai puţin costisitoare. Astfel, în Sri Lanka, s-au făcut cercetări cu un amestec de 3:1 pulbere de rocă fosfatică locală şi turbă, care s-a dovedit a fi la fel de eficace cu roca importată utilizată pînă în prezent.

Astfel se poate ajunge la obţinerea de economii mari.

În S.U.A., societatea Tennessee Valley Authority a examinat utilizarea cenuşii de lemn drept îngrăşămînt. Aceasta conţine potasiu, calciu şi diferite microîngrăşăminte, care pot constitui 30—60% din formularea unui îngrăşămînt granulat. Îngrăşăminte convenţionale sau reziduuri şi produse secundare, cum sînt sulfatul de amoniu şi acizii, pot fi utilizate pentru a furniza celelalte îngrăşăminte necesare.

În U.R.S.S. se cercetează utilizarea îngrăşămintelor pe bază de aminoacizi, care se pare că ar putea fi soluţia biotehnologică a acestei probleme.

De asemenea, în S.U.A., Arizona, se cercetează baza genetică a solubilizării fosfatului. Genele în bacterie şi în plante mai superioare, care sînt responsabile pentru solubilizarea fosfatului, au fost identificate şi acestea au arătat că sistemul singur devine eficace cînd nivelul de fosfat solubil este scăzut.

Phosporus and Potassium, nr. 153, ian. — febr. 1988, p. 32.

L.B.

Pulberi ceramice utilizate în electronică

Societatea Criceram a pus la punct o tehnologie pentru prepararea pulberilor ceramice pe bază de titanat de bariu şi titanat de stronţiu, care pot fi utilizate în electronică. Titanaţii de bariu şi de stronţiu obţinuţi au o granulometrie şi o puritate perfect controlate şi, utilizaţi în componentele ceramice cu constantă dielectrică înaltă, cum sînt condensatoarele cu mai multe straturi, le măresc sensibil performanţele. Procedeul de sinteză pus la punct de societatea Criceram este foarte competitiv pe piaţa mondială.

Informations Chimie, nr. 286, iun. — iul. 1987, p. 77.

L.B.

Schimb de căldură şi de masă în strat toroidal antrenat

Procedeul de schimb de căldură şi de masă în strat toroidal turnant, pus la punct de societatea engleză Torftech Ldt. Reading, constituie un progres important în raport cu straturile fluidizate sau antrenate clasice. Societatea Torbed a pus la punct, însă, un procedeu prin care solidele (cu toate dimensiunile sau formele de particule) sînt fluidizate şi puse în rotaţie printr-un curent gazos care acţionează sub un oarecare unghi, ceea ce asigură un timp de contact mai mare, reducînd, de asemenea, grosimea stratului şi pierderile de sarcină. Acest procedeu oferă numeroase posibilităţi de aplicare în industrie, pentru calcinarea produselor minerale, combustie, regenerarea catalizatorilor, uscare, reacţii chimice gaz-solid etc.

Informations Chimie, nr. 286, iun. — iul. 1987, p. 78.

L.B.

Dezvoltări în tehnologia acidului sulfuric

Procesul fabricării acidului sulfuric constă, în principal, din 3 faze: obţinerea gazului cu conţinut de SO_2, conversia SO_2 la SO_3 şi absorbţia SO_3 în apă, pentru formarea acidului sulfuric. Cînd sulful elementar este folosit ca materie primă, procesul de sinteză a acidului sulfuric este mai simplu, sulful elementar este ars cu aer într-un arzător de tip special, în asemenea condiţii încît concentraţia SO_2 în gazul de reacţie să fie de aproximativ 10% (vol.). După combustie, gazele fierbinţi sînt dirijate spre un boiler recuperator de căldură, unde temperatura se reduce de la 1 000 la 400—450°C, după care gazele de reacţie se trimit la convertizor. Cînd sînt folosite alte tipuri de materii prime devin necesare, alte faze tehnologice pentru a se asigura concentraţia de SO_2 necesară să facă procedeul eficace, tehnic şi economic. O altă fază impusă în procesul arderii piritei este cea a purificării mecanice a gazelor de ardere, în scopul reţinerii prafului.

Purificarea gazului de alimentare. În mod obişnuit, faza de purificare a gazului provenit din arderea piritei sau din metalurgie cuprinde o separare electrostatică amplasată pe fluxul gazelor fierbinţi, unde se îndepărtează cea mai mare parte din praf, o spălare obişnuită într-un scruber, unde, prin condensare, se separă impurităţile de tipul seleniului arseniului (ca Ar_2O_3), o răcire a gazului şi o separare umedă, electrostatică, pentru a îndepărta ultimele suspensii solide.

În funcţie de natura materiei prime utilizate, pot fi adăugate şi fazele de separare a fluorului şi mercurului.

Tehnica a dezvoltat o gamă de procedee, din care se poate alege cel mai potrivit pentru a contura o schemă tehnologică în funcţie de condiţiile concrete de fabricaţie. Uneori este folosit un turn cu pulverizare la partea superioară la spălarea gazelor, urmat de un turn cu umplutură pentru răcire.

În sistemul de purificare al firmei Lurgi — R. F. Germania, este folosit un scruber tip Venturi, amplasat pe fluxul gazelor după faza de separare a gazelor calde: tubul Venturi răceşte gazele pînă la temperatura de saturaţie şi, în acelaşi timp, separă o mare cantitate din praful conţinut în efluentul gazos.

În tubul Venturi, gazele calde intră în echicurent cu reziduul acid de la spălare, acesta fiind pulverizat cu un dispozitiv rezistent la coroziune şi căldură. În Venturi are loc o răcire adiabată, iar regimul de turbulenţă din tub facilitează separarea înaintată a prafului.

Răcirea, în continuare (în sistemul Lurgi) se face în răcitoare tip schimbătoare de căldură tubulare, care sînt irigate cu acelaşi acid slab de spălare pentru a se evita depunerea de praf pe pereţii răcitorului şi a îndepărta pericolul blocării ţevilor. Transferul căldurii se face, la nivelul schimbătorului de căldură prin conversie (10% din cantitatea totală de căldură degajată în sistem) şi prin condensarea vaporilor de apă (90%), după care gazul trece printr-un separator electrostatic, umed.

În sistemul dezvoltat de firma LAB, SA din Franţa, se recurge la o tehnologie în 3 trepte: gazele fierbinţi sînt contactate prima dată cu apă, pulverizată printr-un sistem original de duze, care produc un con dublu de picături ce creează cadrul necesar răcirii gazului, saturării cu apă la temperatura corespunzătoare echilibrului termodinamic, necesar fazei următoare de obţinere a acidului sulfuric. În acest stadiu, se separă şi particulele fine, solide şi o parte din SO_3.

După răcire, gazul trece într-un modul de filtrare tip Venturi, unde, prin evaporare adiabată, se produce condensarea apei conţinută în gazul concentrat şi separarea gazului conţinut încă de gaz. Gazul ce părăseşte tubul Venturi este pulverizat cu apă încă o dată, pentru separarea particulelor solide rămase în gaz pînă în acel moment.

Stadiul final al acestui sistem este prezentat de un modul de electrofiltre tot de tip Venturi, unde se îndepărtează urmele de suspensii solide. Un curent de înaltă tensiune, cu potenţial negativ, trece prin centrul unui tub Venturi care separă picăturile de apă din efluentul gazos. Indiferent de sistemul de purificare ales, gazul care conţine SO_2 trebuie uscat, pentru a se evita condensarea H_2SO_4 şi provocarea, în acest fel, a fenomenului de coroziune în partea de răcire a instalaţiei. Uscarea se face, în mod obişnuit, prin contactul în contracurent al efluentului gazos cu H_2SO_4 concentrat într-un turn cu umplutură.

Oxidarea şi formarea acidului. Conversia SO_2 la SO_3 se realizează într-o serie de reactoare cu catalizator în pat fix. Deoarece reacţia este exotermă, gazul este răcit la nivelul fiecărui reactor. În funcţie de tipul instalaţiei, răcirea poate fi realizată în afara reactorului cu sisteme diferite de schimbătoare de căldură tip gaz/gaz, economizoare, supraîncălzitor de abur etc.

În varianta de proces cu un singur contact, gazul trece succesiv prin straturile de catalizator, după care se îndreaptă către un turn de absorbţie, în care SO_3 este absorbit în acid sulfuric. Randamentul acestui sistem este de, 97,5—98%; el poate fi îmbunătăţit şi ca urmare, se va reduce emisia de SO_3

prin recurgerea la procesul cu dublu contact. În această variantă tehnologică, gazul de alimentare trece inițial numai printr-o parte din stratul de catalizator, după care SO_3 format se reține din gaz, într-un turn intermediar de absorbție. În continuare, gazul trece prin restul stratului de catalizator, pentru a se desăvîrși conversia SO_2 la SO_3. SO_3 format în cea de-a doua treaptă a conversiei este, în final, absorbit în alt turn de absorbție. Cu acest sistem dublu de contact, se obține un randament al procesului de conversie de 99,5% sau chiar mai mare.

În mod obișnuit, se folosesc 4 convertoare cu catalizator (2 + 2 sau 3+1, ca aranjament tehnologic), ocazional au apărut și scheme cu 5 convertoare (aranjate în baterie de 3+2), caz în care randamentul conversiei ajunge la 99,7%. Gazul circulă de obicei, de la stratul superior de catalizator la cel inferior. În sistemul firmei franceze, în centrul convertorului se află un schimbător de căldură.

Sistemul Unsteady-State Oxidation. Una dintre cele mai recente dezvoltări în domeniul tehnologiei acidului sulfuric a avut loc în U.R.S.S., unde se folosește un convertor cu un singur strat de catalizator, iar fluxul de gaz este inversat periodic. Procesul acesta este deja folosit în mai multe instalații industriale. Este posibil să se prelucreze gaze cu concentrație scăzută și variabilă de SO_2, deci se reduc cheltuielile de investiții nemaifiind necesare schimbătoarele de căldură exterioare reactoarelor.

Conform acestui procedeu, pot fi concepute unități de fabricație cu un singur contact sau cu două contacte; gazele ce sînt alimentate în proces conțin 0,5—12% SO_2, concentrație suficientă pentru a stabili o zonă exotermică la primul contact al lor cu stratul de catalizator și de a înlesni astfel reacția.

La intrare în reactor, gazele au temperatura de 40—70°C, pentru a ajunge la 450—500°C în patul de catalizator. Căldura stratului de catalizator este preluată de fluxul de gaze, care deplasează, astfel, zona cu temperatură ridicată pe înălțimea stratului de catalizator. Cînd temperatura maximă a ajuns la extremitatea opusă introducerii gazelor în reactor fluxul de gaze se inversează.

Prin stabilirea condițiilor optime de operare, se poate asigura un randament ridicat pentru oxidarea SO_2.

Compoziția catalizatorului. Ca și în procedeele convenționale, la fel de importantă pentru desfășurarea reacției de oxidare a SO_2 este și compoziția catalizatorilor utilizați. În ultimii ani, cercetările au fost îndreptate către perfecționarea compoziției catalizatorilor și a formei lor geometrice. Cei mai mulți catalizatori din comerț sînt realizați pe bază de vanadiu, cu o temperatură joasă de „aprindere". Uneori, aceștia sînt amestecați cu tipuri standard de catalizatori. Se apelează la această formulă în cazul gazelor cu conținut variabil de SO_2 și la care temperatura de activare trebuie să fie de 360—400°C, în loc de 400—440°C.

În ceea ce privește forma geometrică, s-a urmărit reducerea căderii de presiune în convertor și creșterea suprafeței de contact. S-a trecut de la forma cilindrică a catalizatorului la cea inelară, cilindrică cu nervuri, inelară cu nervuri etc. Recent, firma Dutrel — Italia a introdus un tip de catalizator nou ca formă geometrică și care reușește să crească randamentul reacției cu 40% și se caracterizează și printr-o rezistență mecanică bună.

Recuperarea energiei. Instalațiile de H_2SO_4 obținut din arderea sulfului au fost întotdeauna exportatoare de energie. Între anii 1975—1985, s-a dat o atenție deosebită maximizării recuperării energiei sub formă de vectori energetici la parametri termodinamici ridicați (abur de înaltă presiune, de exemplu), cu scopul valorificării superioare a acestora pe platforma industrială adiacentă instalației de fabricare a H_2SO_4.

În prezent, eforturile sînt îndreptate spre recuperarea energiei reziduale cu parametri termodinamici reduși provenită, de exemplu, din fazele de răcire a acidului sulfuric, care a impus modificarea echipamentului de răcire.

Resursele energetice refolosibile (RER) recuperate la parametri termodinamici reduși, pot fi folosite la reconcentrarea H_2SO_4, la procese de desalinare a apei de mare, la termoficarea urbană. RER pot fi folosite și în complexele industriale de fabricare a îngrășămintelor fosfatice, la obținerea SSP și DAP ca și la procesul de concentrare a acidului fosforic pe cale umedă.

În instalațiile industriale moderne, aburul de înaltă presiune este livrat în exterior, utilizarea optimă economic fiind la cogenerarea energiei electrice și termice. Dacă se urmărește și creșterea concentrației SO_2 în gaze la 12% se obține o eficiență economică maximă a întregii fabricații de acid sulfuric.

Există mai multe posibilități de a realiza aceste îmbunătățiri ale bilanțului termic, ceea ce dă posibilitatea producătorilor să apeleze la tehnica cea mai potrivită scopului urmărit. De exemplu, firma Nissan Chemical Industries din Japonia, folosește un sistem complex de recuperare a energiei termice, în care este inclus și un economizor de abur amplasat pe traseul turbina de abur-condensator; ventilatorul de aer, turbina de abur și motorul electric sînt cuplate pe același ax.

Sistemul HRS. Unul dintre ultimele sisteme puse la punct pentru recuperarea energiei a fost elaborat de Monsanto din S.U.A. și este denumit Heat Recovery System (HRS): acesta îmbunătățește eficiența termică a instalației de obținut acid sulfuric prin arderea sulfului, pînă la 90—95%. Sistemul HRS poate fi folosit și în instalațiile din industria metalurgică.

Dezvoltarea sistemului HRS este urmare a studierii comportării la coroziune a unui număr mare de materiale de construcție, din care s-au evidențiat unele tipuri de oțeluri inoxidabile cu rezistență mare la acțiunea agenților chimici existenți în proces. S-a observat că rezistența la coroziune a acestor tipuri de materiale era mai bună la temperaturi mai ridicate ale procesului de absorbție a SO_3, și anume, la 165—200°C în locul celor uzuale de 120°C. Ca urmare a ridicării palierului de temperatură se poate obține abur de înaltă presiune, de 10 bari, în locul apei calde, ultima mult mai ieftină. În principiu, procedeul HRS se referă la un turn cu umplutură, pompă de recirculație și schimbător de căldură; SO_3 se introduce la partea inferioară a turnului. La partea superioară se pompează H_2SO_4 cu concentrația de 99% și cu temperatura de circa 165°C. La baza turnului, acidul sulfuric are concentrația de 99,9% și temperatura de 200°C după care acidul se pompează prin boiler — pentru recuperarea energiei termice, se diluează cu apă la concentrația de 99% și se recilează la turn. Procedeul HRS poate fi instalat atît în instalațiile cu simplu contact cît și cu dublu contact. În anumite cazuri, turnul de recuperare a căldurii poate fi utilizat ca turn intermediar de absorbție.

Materiale de construcție. Cel mai utilizat material în instalațiile de obținere a acidului sulfuric este oțelul carbon. Turnurile de absorbție și uscare sînt căptușite cu cărămizi antiacide. Fonta este, de asemenea folosită, îndeosebi pentru conducte și pompe.

Anumite zone din instalație trebuie privite cu atenție pentru a se evita corodarea echipamentelor. Astfel, oțelul inoxidabil aluminizat (în care Al este difuzat în masa oțelului) a devenit uzual la confecția schimbătoarelor de căldură pe fluxul gazos și zona convertorului.

Cantitatea cea mai mare de oțel inoxidabil este folosită în faza răcitoarelor de acid. Oțelul este protejat suplimentar prin protecție catodică. Teflonul își găsește utilizări în faza de răcire; inox + teflon se întîlnesc la confecționarea conductelor și în sistemul de pompare.

Ca realizări recente în domeniu, se menționează oțelul inoxidabil austenitic tip SARAMET, realizat de firma Chemetics și care este întrebuințat la confecționarea echipamentului tehnologic pentru faza convertorului. Alt material rezistent este Sandvik SX-un oțel inoxidabil folosit de firma Edmeston — Suedia, fiind recomandat și de firma Monsanto spre a fi utilizat la proiectarea instalațiilor de acid sulfuric.

Controlul emisiilor. Randamentul instalațiilor de fabricat acid sulfuric se menține, după cum s-a menționat, în limitele a 97,5—98%, valori considerate nesatisfăcătoare pentru protecția mediului înconjurător. Recurgerea la tehnologiile cu dublu contact poate reduce emisiile de SO_x pînă la limita acceptată de reglementările actuale.

Proiectarea unor instalații moderne cu randament de 99,7% (de exemplu instalațiile proiectate de firma Tim J Browder Co-S.U.A.) face ca în abgaze concentrația SO_2 să fie de 300 p.p.m.

În cazul obținerii H_2SO_4 din sulf, cînd concentrația SO_2 atinge 12,5—12,7%, se recurge la 5 straturi de catalizator în convertor. O variantă a procedeului (varianta The Browder High Efficiency Process) este proiectată să atingă o eficiență de 99,9% și să reducă, pe această cale, emisia de SO_2 în abgaze sub 100 p.p.m.

Cînd sistemul nu reușește să reducă și concentrația SO_2 la limita impusă în abgaze, se recurge la un sistem de scrubere, dintre care, cel cu amoniac este cel mai utilizat, sulfatul de amoniu produs fiind folosit în industria îngrășămintelor chimice. În locul amoniacului, poate fi folosit și NaOH.

Conținut redus de SO_2 în gazele de reacție. O concentrație redusă a SO_2 în gazele de reacție pune probleme pentru menținerea regimului autoterm în desfășurarea procesului tehnologic. Concentrația limită pentru asigurarea acestei autotermicități este de 4% SO_2.

Institutul IPROCHIM — România a găsit o soluție pentru a asigura acest conținut minim de SO_2, prin adăugarea în efluentul principal al instalației de H_2SO_4 a unui efluent secundar cu concentrație mai ridicată de SO_2; acest al doilea flux poate proveni de la arderea sulfului elementar sau a piritelor.

Sistemul Lurgi Predry-Recon. Principala problemă ce trebuie rezolvată cînd se prelucrează gaze cu conținut de SO_2 provenite din metalurgie este balanța apei în instalația de acid sulfuric. În mod obișnuit, această balanțare se face prin răcirea gazului în sistemul purificării. Dacă gazul de reacție are un conținut redus de SO_2, temperatura necesară sistemului de răcire se reglează astfel încît conținutul de umiditate a efluentului gazos să permită obținerea acidului sulfuric cu concentrația de 93 sau 98,5%. Temperatura scăzută corespunzînd acestor concentrații impune prevederea unor instalații de refrigerare scumpe.

Firma Lurgi înlocuiește această instalație cu un preuscător-reconcentrator (tip Predry-Recon), în care gazul saturat cu apă, provenit din sistemul de purificare umed, trece printr-un sistem dublu de preuscare. Aici, excesul de vapori de apă este absorbit cu H_2SO_4, care se recirculă.

Acidul cu concentrația de 30—60% este, în continuare, dirijat la turnul de uscare, conform oricărei scheme de obținere a H_2SO_4.

Particularitatea acestui sistem este combinarea preuscătorului cu reconcentratorul, unde apa recuperată din gazul de alimentare este evaporată — eventual trimisă ca vapori, în abgazele finale. Atît preuscătorul cît și reconcentratorul sînt realizate cu tuburi Venturi, similare cu cele utilizate în sistemul Venturi de absorbție, cu care firma Lurgi a înlocuit absorberele convenționale.

Procedeul Topsøe WAS-2. Procedeul WSA-2, dezvoltat de firma Haldor Topsøe din Danemarca, nu este sensibil la bilanțul apei și este utilizat industrial la prelucrarea gazelor cu conținut de SO_2 și H_2S, provenite de la fabricarea molibdenului. Dar procedeul este mult flexibil ca materie primă, sulful conținut în aceasta este transformat în acid sulfuric, fără a fi necesară preuscarea inițială a gazului.

Cînd se prelucrează gaze de la prăjirea piritelor, gazul este întîi purificat într-un sistem standard, apoi vehiculat cu ajutorul unui ventilator în sistemul turnului specific tehnologiei WSA-2. Din turn, gazul este dirijat la un schimbător de căldură, apoi la convertor, unde SO_2 se transformă în SO_3, în prezența unui catalizator. În funcție de condițiile procesului, se poate recurge la un reactor răcit sau adiabat.

Gazele cu conținut de SO_3 se răcesc într-un schimbător de căldură și, ca urmare, SO_3 și H_2O formate aci se transformă în acid sulfuric (vapori). În final, acești vapori sînt condensați și concentrați în turnul propriu sistemului WAS-2, care este, în principiu, un turn cu film descendent de condensare. Răcirea se face în afara turnului, cu apă de răcire, într-un schimbător de căldură. O sursă anexă de combustie a unui gaz combustibil asigură autotermicitatea reacției, dacă scade conținutul în SO_2 al gazului la 1,5—2%.

Un gaz tipic pentru alimentarea instalației în care este prevăzut un sistem WSA-2 are următoarea compoziție:

SO_2 0,5—6% gr.
H_2S 0,05—50% gr.
H_2O 0—25% gr.
praf 0—10 mg/Nm³

Procedeul Petersen-Fattinger. Acest procedeu poate fi utilizat și la prelucrarea gazelor cu conținut redus de SO_2, dar și a celor ce conțin peste 11% SO_3, sau în a căror compoziție se găsesc componenți de tipul NO_x.

Din punct de vedere chimic, procedeul este o dezvoltare a tehnologiei de obținere a acidului sulfuric în camere de Pb, în care oxidul de azot se adaugă pentru a favoriza transferul SO_2 într-un compus intermediar, de tipul acidului nitrozilsulfuric. Larg utilizată în anii 1900, această tehnologie a fost înlocuită prin tehnologia de contact catalitic. La sfîrșitul anilor '70, ea a fost însă reluată și modificată de firma Ciba-Geigy din Elveția și de firma H.C. Stark din Berlin, cu scopul de a permite valorificarea gazelor de la fabricare a molibdenului. Procedeul dezvoltat de Ciba-Geigy a trecut prin mai multe filiere, ajungînd, în prezent, să fie cunoscut sub denumirea de procedeul Petersen-Fattinger.

După separarea prafului și purificare, gazul cu conținut de SO_2 este alimentat la faze de denitrifiere, unde urmele de NO_x sînt îndepărtate ca ajutorul unui turn Glover. SO_2 este apoi absorbit din fluxul de gaz în acidul nitrozilsulfuric într-un turn cu umplutură. Atît în turnul Glover cît și în turnul cu umplutură, gazul circulă în contracurent cu fluxul de lichid.

Faza finală a procesului este recuperarea NO_x din efluentul gazos prin absorbție în H_2SO_4 (concentrație de 64%) pentru a se forma acidul nitrozilsulfuric. Absorbția se petrece în 3 etape realizate în vase cu umplutură, prin care gazul este vehiculat orizontal.

Este importantă menținerea unui raport optim între NO : NO_2, care se realizează prin modificarea diluției de acid nitrozilsulfuric sau prin adaos de acid azotic în sistem.

Sulphur, nr. 191, iul. — aug. 1987, p. 30.

G.M.

Acidularea parțială a rocii fosfatice

Disponibilitatea fosforului pentru plante este determinată, în mare măsură, de *p*H-ul soluției din sol și de solubilitatea fosforului prezent în sol. Aceasta depinde și de tipul îngrășămîntului chimic folosit. Îngrășămintele ce conțin fosfor solubil în apă îl fac disponibil pentru plante imediat după aplicare; în această categorie se includ sortimentele SSP și TSP. Roca fosfatică brută nu conține P solubil, în apă și, cînd aceasta se aplică pe sol, eliberează lent, continuu și în cantități mici fosfor, viteza eliberării fiind în funcție de reactivitatea rocii (deci de solubilitatea ei) și de caracteristicile solului. Roca fosfatică, parțial acidulată (PAPR) conține o anumită cantitate de fosfor solubil în apă, restul masei, neacidulată este insolubilă în apă și conține, în general, fosfați neutri, insolubili și solubili într-o soluție de citrat de amoniu. Partea insolubilă în apă, în funcție de caracteristicile zăcămîntului, poate conține încă fosfor rezidual care se dizolvă treptat, în timp.

Rocile fosfatice foarte reactive pot fi folosite direct pe solurile acide din America de Sud, de exemplu, în care caz, îngrășămintele chimice fosfatice și PAPR nu prezintă avantaje față de aplicarea rocii. Dacă se folosesc roci mai puțin reactive, se impune o acidulare parțială a rocii.

Roca fosfatică mărunțită fin a fost utilizată cu succes ca îngrășămînt fosforic, prin aplicarea directă, în multe zone, îndeosebi în țările în curs de dezvoltare, în zona tropicală, unde solurile acide se caracterizează printr-o capacitate ridicată de fixare, determinată de deficitul extrem de fosfor. Aici, condițiile solului sînt favorabile dizolvării apatitei relativ insolubile în alte condiții de sol.

Aplicarea directă reprezintă cea mai simplă utilizare a rocii fosfatice. Tehnologia procedeului este foarte simplă: mărunțirea rocii extrase din mină, sitarea și aplicarea directă pe sol. Uneori, acest lucru nu este suficient și, atunci, este necesară amestecarea cu o rocă mai solubilă.

Capacitatea unei roci de a fi aplicată direct pe sol ca substanță fertilizantă depinde de 3 factori: calitatea rocii, condițiile solului și cultura agricolă.

Reactivitatea rocii este, de cele mai multe ori, cel mai important factor care influenţează eficienţa economică din punctul de vedere al agricultorului. Se determină prin măsurarea solubilităţii rocii cu reactivi cunoscuţi; nitrat neutru de amoniu, acid citric 2% şi acid formic 2%. Rocile de origine metamorfică tind să aibă o solubilitate redusă, în timp ce rocile sedimentare au un interval larg de solubilitate şi o eficienţă agricolă ridicată.

Solubilitatea mai poate fi pusă în legătură cu structura cristalină şi cu gradul de substituţie a carbonatului în structura apatitei, asocierea cu alte elemente nutritive şi cu proprietăţile fizice precum suprafaţa particulei, dimensiunile, porozitatea.

Avantajele şi dezavantajele folosirii rocii fosfatice la aplicarea directă pe sol pot fi de următoarea natură:

— cost scăzut al fertilizării;

— cerinţă redusă de capital pentru investiţii;

— tehnologii simple;

— consum energetic redus;

— pot fi folosite roci de calitate inferioară, nepotrivite pentru industria îngrăşămintelor chimice fosfatice.

Restricţiile utilizării rocii fosfatice sînt de tipul: reactivitatea rocii, conţinutul în fosfor al rocii.

La determinarea eficienţei pentru agricultură, se iau în considerare factori ca: specificitatea condiţiilor de sol, recolta şi clima. Roca fosfatică poate să nu fie capabilă să elibereze cantitatea de fosfor cerută de randamentul impus solului/recoltei.

Granularea. Agricultorii cer ca roca să fie mărunţită la 100—300 mesh (Tyler); în aceste condiţii este normal ca, în timpul transportului, vehiculării, depozitării, materialul să polueze, să se producă pierderi. Din această cauză, operaţia de granulare se impune: s-a dezvoltat o tehnologie elaborată de The International Fertilizer Development Center (IFDC) din S.U.A. de a granula roca fosfatică mărunţită folosind ca adezivi săruri solubile care-i conferă proprietăţi mecanice bune.

Minigranularea cu fineţea de 48—150 mesh s-a găsit că este o tehnică potrivită pentru manipulare, iar recoltele sînt bune la tehnică, minigranularea a fost dezvoltată de firma IFDC — S.U.A. şi se bazează pe compactizarea rocii fosfatice mărunţite, fie cu un adeziv (liant), de tipul sărurilor solubile (uree, KCl, $MgSO_4$, $MgCl_2$), acizi minerali (H_2SO_4, H_3PO_4) sau unele materiale organice. La alegerea adezivului, se poate avea în vedere şi calitatea de micronutrient a acestuia.

Granularea cu săruri solubile duce la dispersarea fină a rocii fosfatice în sol, mărind eficacitatea acesteia ca fertilizant. Cînd roca nu poate fi aplicată ca atare, se apelează la *acidularea parţială*, care poate fi o alternativă la utilizarea SSP sau TSP, dar cu obţinerea unor efecte economice pozitive. Instalaţiile de acidulare parţială sînt mai simple şi mai ieftine decît cele de fabricare a SSP sau TSP, iar consumul total de acid este mai redus.

În principal, roca fosfatică se tratează numai cu o parte din cantitatea stoichiometrică de acid necesară conversiei minereului insolubil fosfatic în săruri solubile, precum fosfatul monocalcic, fosfatul monohidrat. Un exemplu de tratare poate fi reprezentat de adăugarea numai a 50% din cantitatea necesară de acid.

Această formă nouă de îngrăşămînt chimic (PAPR) s-a aplicat îndeosebi în ţările în curs de dezvoltare, popularitatea lui crescînd mult în ultimii 10 ani fiind considerată substanţă fertilizantă neconvenţională fosfatică.

Dintre acizii utilizaţi la tratarea rocii, cei mai folosiţi sînt acizii sulfuric şi fosforic, primul fiind mai ieftin.

Procese tehnologice de fabricare a PAPR. În procedeul ROP (run-of-pile) roca fosfatică măcinată, acidul sulfuric şi apa sînt alimentate continuu într-un amestecător (timpul de amestecare este de 3—60 s) ales astfel încît să se evite probleme ce pot apărea ulterior la manipulare sau depozitare (de tipul aglomerării sau întăririi.

De cele mai multe ori, de la amestecare, produsul (FAPR) poate fi trimis direct la depozitare, unde stă două săptămîni, pentru maturare, după care se situează pe o sită cu ochiurile de 4 mm. În general, FAPR are aspectul unui produs semigranulat.

Este necesar să se ventileze spaţiul amestecătoarelor, vasele de recepţie şi sistemul de conveioare ca şi zona de depozitare, pentru a se îndepărta gazele reziduale de tipul sărurilor sau acidului fluorhidric formate în timpul reacţiei de acidulare; poate fi folosit un sistem de scrubere. Cantitatea de fluor degajată nu este suficientă pentru a justifica o instalaţie de recuperare a acestui gaz.

FAPR poate fi produs şi printr-o singură treaptă de acidulare sau în două trepte. În cazul procedeului cu o singură treaptă de acidulare (granulare SSAG), alimentarea se face ca în procedeul ROP dar, suplimentar, se include şi o cantitate de material reciclat — care este refuzul de pe sita de sortare. Raportul dintre materialul proaspăt şi cel reciclat se menţine la 2%. Amestecătorul poate fi, în acelaşi timp, şi agregat pentru granulare, ca de exemplu un tambur rotativ. Acidul şi apa sînt pulverizate prin trasee separate la unul din capetele tamburului. Timpul de staţionare este de 5—8 min. După ce reacţia s-a terminat, amestecul trece în alt tambur rotativ de uscare, după care granulele se sitează într-un circuit închis, pentru a se obţine un produs finit cu granulaţia de 1,4 mm. Refuzul de pe sită şi o anumită cantitate de produs finit se reciclează la granulare. Gazul colectat de la uscător trece printr-un colector de praf şi apoi printr-un scruber umed.

Proprietăţile produsului. Încă din timpul experimentărilor în fază de pilot, s-a dovedit că granulele de PAPR au o bună rezistenţă mecanică de 3 kg/granulă, mai mare decît cea obţinută în laborator, care a fost de 1 kg/granulă. Pentru a avea o comportare bună a materialului în timpul transportului şi depozitării, se cere o rezistenţă la sfărîmare de cel puţin 2 kg/granulă.

Această rezistenţă mecanică este comparabilă cu cea uzuală la sorturile convenţionale de SSP şi TSP care au, în mod obişnuit, 2—5 kg/granulă. Rezistenţa produsului la sfărîmare este influenţată de conţinutul de carbonat din rocă şi de cantitatea de apă adsorbită în timpul procesului de granulare sau acidifiere. Cantităţi mari de carbonat (44% CO_2) adsorb apă pe care o eliberează la faza de uscare, făcînd ca granulele să aibă o structură poroasă, sfărîmicioasă.

Variabile de proces. Acidul sulfuric cu concentraţia de 75—93% este indicat a fi folosit în cazul rocilor mai reactive, în timp ce acidul cu concentraţia de 60—75% este recomandat în cazul rocilor cu reactivitatea mai scăzută.

Rocile nereactive pot fi acidulate uneori cu un acid cu concentraţia de 30—60%.

Phosphorus & Potassium, nr. 150, iul. — aug. 1987, p. 48.

G.M.

Substanţe fertilizante din apele reziduale

O sursă de obţinere a îngrăşămintelor ieftine, uşor dispersabile, o constituie apele menajere reziduale sau apele industriale reziduale cu conţinut de substanţe fertilizante (amoniac, de pildă). Asemenea sisteme de valorificare se realizează în zona Manitoba — Canada, în anul 1989, urmînd a fi puse în funcţiune la capacitate nominală.

Tratarea şi uscarea reziduurilor menajere este o tehnică larg răspîndită în zona Ontario şi zonele industriale vicinale. Firma Manitoba Water Services Board a selectat alte două zone cu aşezări urbane propice valorificării apelor uzate ca îngrăşăminte chimice. Procesul valorificării depinde de calitatea apelor uzate, de calitatea solului, tipul recoltelor şi de interesul fermierilor pentru acest tip de subsanţă fertilizantă.

Testele efectuate în cîmp sînt finanţate de administraţia oraşelor, iar sistemele de pompare a reziduurilor prelucrate aparţin unor firme particulare.

Fertilizer International nr. 258, febr 1988, p. 8.

G.M.

noutăți pe meridiane

• cooperare-dezvoltare

În Turcia, societatea Tugsas a prevăzut să crească producția la DAP în acest an de la 115 000 la 200 000 t la instalația sa de la Samsun. De asemenea, va intra în funcțiune în acest an instalația de producere a amoniacului de la Gemlik, care va utiliza gazul furnizat de U.R.S.S.

Phosphorus and Potassium, nr. 153, ian. — febr. 1988, p. 10.

L.B.

Societatea Texasgulf va construi o nouă instalație pentru fabricarea acidului fosforic purificat la complexul de la Lee Creek. Instalația va avea o capacitate de 70 000 t/an P_2O_5 acid fosforic de cale umedă purificat și va intra în funcțiune în anul 1989.

Phosphorus and Potassium, nr. 153, ian. — febr. 1988, p. 10.

L.B.

În India, societatea Godavari Fertilizers and Chemicals Ltd. a dat în funcțiune la Kakinada o instalație pentru producerea DAP cu • capacitate de 330 000 t/an. Societatea Hindustan Dorr Oliver a fost responsabilă cu construcția, iar Tata Projects Ltd. a furnizat tehnologia.

Phosphorus and Potassium, nr. 153, ian. — febr. 1988, p. 11.

L.B.

Societatea Ampak Petroleum a prevăzut să construiască la Karachi, Pakistan, o instalație pentru producerea DAP cu o capacitate de 330 000 t/an, precum și instalații pentru fabricarea acizilor fosforic și sulfuric, care vor utiliza surse indigene de gaz natural și sulf și vor importa rocă fosfatică.

Phosphorus and Potassium, nr. 153, ian. — febr. 1988, p. 12.

L.B.

Autoritățile Vietnameze au semnat un angajament cu U.R.S.S. privind creșterea producției de îngrășăminte fosfatice din R. D. Vietnam la 1,5 mil. t/an. R. D. Vietnam are rezerve de rocă fosfatică în provincia Lav Cai. De asemenea, U.R.S.S. va reconstrui una din cele mai mari instalații de îngrășăminte de la Thov.

Phosphorus and Potassium, nr. 153, ian. — febr. 1988, p. 12.

L.B.

În Chile, Sociedad Quimica y Minera de Chile a planificat să construiască o nouă instalație pentru producerea nitraților la nord de Santiago. Capacitatea instalației va fi de 300 000 t/an nitrat, fie sub formă de nitrați de sodiu, fie de potasiu. Alternativ, instalația va putea fabrica compuși NK dacă vor fi favorabile condițiile pieței.

Phosphorus and Potassium, nr. 153, ian. — febr. 1988 p. 12.

L.B.

Societatea Hewitt Oil a introdus procedeul „Lo-Cat" la instalația de gaze acide de la Edmonton, Alberta, pentru a reduce cu 99,997% poluarea cu sulf. Acest procedeu, pus la punct de societatea ARI Tehnologies Inc., a fost deja utilizat de peste 10 ani în S.U.A., la 30 de instalații.

Sulphur, nr. 194, ian. — febr. 1988, p. 12.

L.B.

Societatea Munster Municipal Authorities a hotărît să construiască o instalație Desonox în valoare de 14,5 mil. dolari pentru extracția catalitică a azotului și sulfului de la centrala energetică Hafen Thermal, R. F. Germania. În contrast cu instalațiile convenționale, gazele reziduale emise prin coș nu conțin praf sau amoniac. În faza de separare a acidului sulfuric se obține acid sulfuric concentrat 70—80% care poate fi utilizat pentru scopuri industriale.

Sulphur, nr. 194, ian. — febr. 1988, p. 13.

L.B.

În U.R.S.S., la Tengiz, se va construi un complex petrochimic ca urmare a unui contract încheiat între U.R.S.S. și societățile Occidental Petroleum Corp, și Montedison SpA. Investițiile necesare sînt estimate la 5—6 mld. dolari și complexul, care va intra în funcțiune în anul 1993, va produce 500 000 t/an polipropilenă, 500 000 t/an polietilenă și 1 mil. t sulf combinat industrial și alte materiale plastice sofisticate.

Sulphur, nr. 194, ian. — febr. 1988, p. 13.

L.B.

Societatea Lurgi GmbH va construi un complex chimic la Jebel Ali, Emiratele Arabe Unite, pentru societatea Emirates Normanda Industries. Complexul va fi capabil să producă 500 t/zi acid sulfuric și acid fosforic. Pentru producerea acidului sulfuric se va utiliza procedeul Lurgi, iar pentru acidul fosforic, procedeul Norsk Hydro. Costul complexului va fi de 71 mil. dolari.

Sulphur, nr. 194, ian. — febr. 1988, p. 14.

L.B.

În R. F. Germania, la Godarf, societatea Deutsch-Shell va construi o nouă instalație pentru producerea polipropilenei. Instalația va avea o capacitate de 120 000 t/an, va necesita o investiție de 200 mil D.M. și va intra în funcțiune în anul 1989.

Informations Chimie, nr. 285, iun. — iul. 1987, p. 65.

L.B.

Societatea Air Products and Chemicals va mări capacitatea de producere a aminelor de la instalația din Wichita (Kansas) și va deveni astfel producătoarea principală de bis-*p*-aminociclohexilmetan. Extinderea în valoare de mai multe milioane dolari va intra în funcțiune în acest an. Acest produs, care este un aditiv pentru acoperirile din poliuretani sau pentru compozitele epoxi, este fabricat printr-un procedeu de hidrogenare catalitică, pus la punct de societatea Air Products.

Informations Chimie, nr. 285, iun. — iul. 1987, p. 65.

L.B.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Înglobarea şi comportarea ionilor de potasiu în catalizatori de oxid de fier dehidrogenanţi. Dehidrogenarea selectivă a grupelor CH_2-CH_3 legate de un rest aril sau alil (de exemplu, la dehidrogenarea etilbenzenului la stiren), pe catalizatori din oxid de fier, are loc prin reducerea fazei de oxid de fier; faza de oxid de fier redusă este apoi reoxidată cu ajutorul vaporilor de apă. Decisiv pentru activitatea catalitică la aceste procese este alternanţa între ionii Fe^{2+} şi Fe^{3+}. Cercetări anterioare ale autorilor au dovedit că γ-Fe_2O_3 poate îngloba cîte un ion de potasiu pentru fiecare celulă elementară, într-un loc octaedric. Ca urmare: distanţa Δ_{Fe-O} între ionii trivalenţi de Fe şi ionii de O învecinaţi din prima sferă de coordinaţie se măreşte în medie cu 30 pm. Reţeaua de γ-Fe_2O_3 dotat cu potasiu este lărgită cu circa 4 pm faţă de reţeaua de γ-Fe_2O_3 nedotat şi seamănă magnetitului în ceea ce priveşte constanta de reţea. Pe baza sintezei stirenului prin dehidrogenarea etilbenzenului pe catalizatori industriali de oxid de fier cu circa 7% potasiu, autorii au investigat: influenţa suferită de ionii de potasiu înglobaţi de către procesul catalitic al formării stirenului; însemnătatea pe care o are lărgirea reţelei de oxid de fier de către ionii de potasiu înglobaţi în procesul catalitic. Se conclude că centrele catalitice, active, anume Fe^{3+} şi O^{2-}, ca urmare a dotării cu potasiu, ajung la o distanţă ($\Delta_{Fe-O} = 220-240$ pm) care corespunde distanţei ($\Delta_{H-H} = 225-250$ pm) între atomii de hidrogen existenţi la atomii de carbon vecini. La reţeaua de γ-Fe_2O_3 lărgită, situaţiile sterice favorizează un atac al ionilor Fe^{3+} şi O^{2-} asupra a doi atomi de hidrogen legaţi de atomi de carbon învecinaţi, uniţi între ei printr-o legătură simplă. Ca urmare a atacului, sînt scindaţi aceşti atomi de hidrogen cu formare de stiren şi apă; concomitent are loc reducerea ionilor de fier din reţea.

KOPPE, J., RAPHAEL, I. şi KRAAK, P., Chem. Tech. (Leipzig), **40**, nr. 2, febr. 1988, p. 81—83.

E.B.

Tensiunea supercială şi densitatea unui sistem binar $LaCl_3$—NaCl în topitură. Făcînd apel la tehnica presiunii maxime a bulei, s-a determinat tensiunea superficială şi densitatea sistemului $NaCl_3$—NaCl în funcţie de temperatură. S-a constatat că tensiunea superficială şi densitatea variază liniar cu temperatura (1123 T—1248 K). La temperatură constantă, tensiunea superficială a amestecului topit de $LaCl_3-NaCl$ prezintă o deviaţie negativă mică în raport cu ecuaţia lui Guggenheim.

LIU, G., TOGURI, J. M. şi STUBINA, N. M., Can. J. Chem. 65, nr. 12, dec. 1987, p. 2 779—2 782.

T.S.

Capacităţile calorice şi volumele unor neelectroliţi în N,N-dimetilformamidă la 298,15 K. Operînd la 298,15 K, s-au determinat capacităţile calorice şi densităţile soluţiilor diluate de formamidă, acetonă, tetrahidrofuran, etilenglicol, 2-metoxietanol şi 2-etoxietanol în N,N-dimetilformamidă. S-au calculat volumele şi capacităţile calorice molale aparente ale acestor solviţi în DMF şi s-au comparat cu cele ale altor substanţe dizolvate în DMF şi de asemenea în metanol şi apă. Pe baza teoriei particulei scalere, s-au calculat capacităţile calorice ale formării cavităţii în DMF (C_{cav}). Se pare că există o corelaţie liniară între valorile C_{cav} şi volumul molal parţial standard al solviţilor corespunzători în DMF. S-a constatat o dependenţă similară pentru soluţiile apoase şi metanolice ale neelectroliţilor.

PIEKARSKI, H., Can. J. Chem., 65, nr. 12, dec 1987, p. 2 810—2 814.

T.S.

Descrierea localizată faţă de cea delocalizată a orbitalilor moleculari. Coerenţe — strategii — reguli. Reprezentările strict localizate şi extensiv delocalizate ale funcţiei de undă moleculare sînt echivalente. Dacă structuri Lewis simple de octet sînt aproximaţii de ordinul zero ale orbitalilor moleculari de valenţă localizate, orbitalii moleculari convenţionali pot fi prevăzuţi cu uşurinţă cu ajutorul teoriei grupurilor. potenţialele de ionizare ale stării de valenţă, în legătură cu conceptul Sanderson al energiilor de legătură homonucleare sînt baza de estimare a energiilor de orbitali. Semnificaţiile unor asemenea estimări este dovedită prin cîteva exemple.

SOUKUP, R.W. şi JAMESON, R. F., Z. Chem., **28**, nr. 1, ian. 1988, p. 15—22

A.W.

Degradarea alcanolaminelor în soluţiile de tratare a gazelor: cinetica degradării di-2-propanolaminei în soluţii-apoase conţinînd dioxid de carbon. S-au determinat vitezele şi produsele de degradare a di-2-propanolaminei (DIPA) la 100—120°C, în prezenţa unor cantităţi controlate de CO_2. DIPA a suferit o degradare uşoară, dînd 3-(2-hidroxipropil)-5-metil-2-oxazolidonă (HPMO) ca produs principal. Hidroliza HPMO are loc cu uşurinţă, dar concentraţia sa de echilibru creşte cu creşterea cantităţilor de CO_2 în soluţie. S-a dedus un model cinetic care a fost comparat cu modelul stabilit anterior pentru degradarea dietanolaminei (DEA). Absenţa virtuală a produselor de degradare di- sau tri-aminici este trăsătura cea mai surprinzătoare a degradării DIPA, ceea ce contrastează cu formarea uşoară de produse di- şi tri-aminice din DEA. Această deosebire este explicată prin inhibarea sterică în reacţia HPMO + DIPA → compuşi diaminici.

KIM, C. J., Ind. Eng. Chem. Res., **27**, nr. 1, ian. 1988, p. 1—3.

A.W.

Performanţa catalizatorului de Pt/Al_2O_3 în gazele de eşapament ale automobilului, la un raport aer/carburant oscilator S-a studiat performanţa catalizatorului de Pt/Al_2O_3 pentru îndepărtarea CO, NO şi hidrocarburilor din gazele de eşapament ale motorului de automobil, utilizînd un reactor cu pat fix legat la un motor montat la un dinamometru. S-a examinat efectul oscilaţiilor raportului de aer/carburant asupra performanţei catalizatorului, într-un domeniu larg de temperatură. Rezultatele au arătat o activitate mare a catalizatorului de Pt/Al_2O_3 proaspăt pentru oxidarea CO şi a hidrocarburilor, cît şi pentru reducerea NO, cînd compoziţia amestecului alimentat a oscilat simetric în jurul unui punct stoichiometric de timp mediu. Sub temperaturile de inflexiune (= temperatura la care activitatea catalizatorului prezintă un gradient maxim în cursul unei funcţionări în condiţii staţionare, adică punctul de inflexiune al curbei conversiei faţă de temperatură în condiţii de funcţionare staţionare), oscilaţia amestecului de alimentare cu 0,1 Hz în jurul unui punct stoichiometric de timp mediu a dat conversii mai ridicate pentru toţi cei trei poluanţi, decît funcţionarea cu amestec de compoziţie staţionară; această tendinţă se inversează deasupra temperaturilor de inflexiune. Prezenţa excesului de oxigen peste cantitatea stoichiometrică în gazele de eşapament ale motorului a micşorat considerabil temperaturile de inflexiune pentru oxidarea CO şi a hidrocarburilor, dar a micşorat drastic activitatea catalizatorului de Pt/Al_2O_3 de reducere a NO. Performanţa şi selectivitatea de reacţie a catalizatorului în condiţii de gaze de eşapament au fost discutate în continuare în comparaţie cu cele obţinute în condiţii de laborator, în lumina efectului cromatografic şi anticromatografic avînd loc în peleta de catalizator.

CHO, B. K., Ind. Eng. Chem. Res., **27**, nr. 1, ian. 1988, p. 30—36.

A.W

CHIMIE ANALITICĂ

Rolul chelaţilor în tratare agazelor. Este cunoscută interacţiunea unor complecşi metalici cu mercaptanii, dioxidul de carbon, monoxidul de carbon, oxidul de azot, oxizii sulfului şi oxigenul molecular. Un rol important în tratarea şi purificarea gazelor îl au combinaţiile complexe ale fierului. Se prezintă liganzii frecvent utilizaţi pentru ionul Fe^{3+} -acidul nitrilotriacetic, etilendiaminotetraacetic şi hidroxietilendiaminotriacetic-şi mecanismul proceselor în care aceştia sînt utilizaţi. Progresele recente în fabricarea şi aplicaţii ale membranelor permit folosirea soluţiilor complecşilor metalici în membrane lichide sau fixarea lor chimică pe membrane polimere.

BEDELL, S.A., Hydroc. Process., 67 nr. 1, ian. 1988 p. 63—66.

T.S.

Metodă polarografică de determinare a ionilor azotat în sulfatul de amoniu. Metoda polarografică elaborată permite determinarea ionului azotat, care poate fi prezent ca impuritate în sulfatul de amoniu. Metoda se bazează pe reacţia cunoscută a ionului azotat cu acetatul de uranil şi poate fi aplicată în intervalul de concentraţii $10^{-1}-10^{-3}$ % NO_3^-. Prin studiul experimental şi statistic efectuat s-a demonstrat că metoda nu prezintă erori de analiză sistematice. Durata unei determinări este de numai 30 min; metoda este reproductibilă şi are sensibilitate de $0{,}9\cdot10^{-3}$% NO_3^-.

TONEVA, R., Himia Industria (Sofia), 59, nr. 10, oct. 1987, p. 446—449.

T.A.

Caracterizarea dialchilftalaţilor prin spectroscopie în ultraviolet şi infraroşu. S-a folosit spectroscopia în UV şi IR pentru identificarea unor dialchilftalaţi diferiţi. Metoda se bazează pe utilizarea unei legi Lambert-Beer modificate, unde absorbtivitatea este o funcţie lineară a masei moleculare reciproce. Rezultatele au arătat că absorbtivitatea molară în legea Lambert-Beer nu este o constantă materială, dar este caracteristică pentru tranziţia dată. Semnificaţia practică a lucrării este aceea că se pot determina spectroscopic masa moleculară şi lungimea grupei alchilice a unui ester de ftalat necunoscut.

MESZLÉNYI, G. şi SIPOS, M., Acta Chim. Hung., 124, nr. 6, noiem.-dec. 1987, p. 877—881.

A.W.

Contaminarea cu particule a soluţiilor injectabile de mic volum. Nota 1. Avînd în vedere efectele periculoase pe care le poate avea prezenţa de particule străine nevizibile în soluţiile injectabile intravenoase, se iniţiază un studiu de mare amploare, programat în diferite faze, în funcţie de natura probei de analizat, metoda analitică folosită, tipul de probă şi alţi parametri care pot influenţa calitatea produsului. În primă fază din acest program, determinarea se efectuează utilizînd o metodică bazată pe măsurarea variaţiei conductibilităţii electrice a probei constituite dintr-un flacon de apă pentru prepararea soluţiilor injectabile. În cursul acestei prime examinări se studiază eventual aportul modului de închidere a flaconului la contaminarea cu particule. S-au examinat 1065 flacoane — închise manual sau cu canal — cu apă necesară condiţionării soluţiilor injectabile, aparţinînd la diferite loturi de producţie, rezultatele exprimîndu-se ca numărul cumulativ mediu de particule/conteiner, clasificat în două intervale dimensionale diverse ($\geqslant 5$ μm $\geqslant 15$ μm). Rezultatele obţinute se prezintă tabelar, precizîndu-se că avînd în vedere diferitele volume ale flacoanelor examinate la prepararea produselor diverse, nu se constată o diferenţă de calitate prea mare.

SIGNORETTI, CIRANNI, E., MONTANARI, I., GRANDE, M., Boll. Chim. Farm., 126, nr. 10, 1987, p. 399—401.

M.M.

Acidul tauroursodezoxicolic. Profil fizico-chimic. Acidul tauroursodezoxicolic este principiul activ al unui medicament tourolite în curs de înregistrare în Italia. Respectivul acid 2 {[3 α 7 β-dihidroxi — 24 oxo 5 β colan-24 il] amino} etansulfonic s-a caracterizat prin determinarea prin: analiză elementară, spectrul de masă, spectrul în infraroşu şi de rezonanţă magnetică nucleară, controlîndu-se structura chimică. Rezultatele analizei elementare, efectuată cu un analizor automatic, se prezintă tabelar. Spectrul de masă s-a obţinut prin ionizare chimică cu un sistem GS—MS 5100 Firnigan-Mat. Spectrul în infraroşu a indicat un pic caracteristic al acidului sulfonic, exprimat în cm^{-1}, la 1155 şi 1045. Identificarea substanţei s-a efectuat fie prin diferenţiere de acidul ursodezoxicolic cu H_2SO_4 şi formaldehidă, obţinîndu-se o soluţie limpede, fie prin cromatografie în strat subţire utilizînd ca fază mobilă: o soluţie de etanol-dimetilsulfoxid, sau cromatografie în fază lichidă de înaltă performanţă utilizînd ca eluent un amestec de acetonitril apă, H_3PO_4 10% 500; 500: 2 şi un flux de 1 ml./min. (arătînd un timp de retenţie al acidului taurodezoxicolic de 2,57 min., egal cu cel al probei de referinţă. Impurităţile potenţiale ale acidului taurodezoxicolic, derivate din sinteza chimică, s-au determinat prin cromatografie în strat subţire şi gaz cromatografic. Pentru determinarea cantitativă a acidului taurodezoxicolic s-a titrat potenţiometric cu NaOH 0,1N,1 ml din acesta corespunzînd la 49,97 din respectivul acid.

BOZZO COSTA, E., SCHIANO, I., BISEGNA, F., PARENTI, M., Boll. Chim. Farm. 126, nr. 10, 1987, p. 417—423.

M.M.

O metodă absorbţiometrică pentru determinarea vitaminei B12 şi cobaltului liber, în preparatele farmaceutice. La determinarea vitaminei B12 în preparatele farmaceutice s-a utilizat o metodă de extracţie spectrometrică, de mare sensibilitate şi selectivitate, utilizîndu-se 4-(5-Br-2-piridilazo)-1,3-diaminobenzen (5-Br-PADAB). Absorbtivitatea molară a complexului, $\varepsilon = 116000$ l/ — Mol.cm. Interferenţa de Fe^{+++} şi Cu^{++} s-a rezolvat prin mascarea acestora cu fluorură şi respectiv cupron (marca comercială a unui amestec de 55% cupru şi 45% nichel (constantan). Deoarece 5-Br-PADAB nu poate îndepărta cobaltul legat de ciclul porfirinic, în soluţie apoasă, fără un tratament anterior, s-au efectuat o serie de încercări de încălzire şi oxidare pentru a pune în libertate metalul. Excesul de acest oxidant a trebuit să fie îndepărtat datorită acţiunii sale destructive asupra agentului de complexare şi complexului. Tratarea cu peroxid de hidrogen nu a dat rezultatul aşteptat şi s-a constatat că nu a fost mai mare de 50%. În acest caz proba a fost mineralizată prin cenuşa uscată, după care cenuşa s-a umezit cu 5 ml acid clorhidric diluat adus picătură cu picătură (circa 1%) şi neutralizat cu amoniac concentrat pînă la un *p*H de aprox. 5. *p*H-ul s-a ajustat adăugîndu-se 1 ml. de tampon acetat şi numai astfel s-a putut obţine cobaltul liber. Rezultatele se prezintă tabelar. Exactitatea şi reproductibilitatea metodei sînt comparabile cu cele obţinute prin spectrometria de absorbţie.

BAUDINO, O. M., PEDERNERA, M.B.M.; Boll. Chim. Farm. 126, nr. 9, sep. 1987, p. 385—388.

M.M.

Determinarea prin cromatografie în fază lichidă de înaltă performanţă cu relevare fluorimetrică, a morfolinei, ciclohexilaminei, hidrazinei şi amoniacului, în soluţie apoasă. Se descrie o nouă metodă de analiză cantitativă a respectivelor substanţe farmaceutice într-un ciclu de condensate de vapori de apă produse de generatori, de vapori, prin cromatografie în fază lichidă de înaltă performanţă şi detectare fluorimetrică. Derivaţii dansilici ai compuşilor investigaţi sînt cromatografiaţi pe o coloană C18 (10 μm × 0,4 cm), utilizînd ca eluent apă — acetonitril în proporţie de 1 : 1 şi se determină fluorimetric cu excitaţie la o lungime de undă de 365 nm şi o emisie la o lungime de undă de 450 nm. Metoda s-a dovedit a fi senzitivă şi selectivă la un domeniu de concentraţie normal, utilizată în timpul tratării cu apă a sistemelor generatoare, de vapori. Deoarece respectivele amine volatile pot fi contaminate cu impurităţi de cationi cum sînt Na^+, K^+, Ca^+, Mg^+ — care pot cauza coroziunea componentelor din sistem — cu bune rezultate se utilizează cromatografia ionică care permite determinarea aminelor la un nivel de concentraţii foarte scăzut. Avînd în vedere importanţa vaporilor în industria farmaceutică, metoda este aplicabilă practic în laboratoarele de control ale respectivei industrii, necesitînd aparatura de care acestea dispun.

GAETANI, E., LAURERI, C. F. şi VITTO, M., Boll. Chim. Farm. 126, nr. 9, sep. 1987, p. 365—367.

M.M.

Parametrii biofarmaceutici ai hidromorfonei şi evaluarea in vitro a formelor farmaceutice de condiţionare a acesteia. Derivat semisintetic de fenantren, hidromorfona diferă de morfină prin substituţia grupării hidroxilice în poziţia 6 prin cetonă şi hidrogenarea dublei legături în poziţia 7-a moleculei de morfină. Respectiva modificare structurală a determinat o mărire a eficacităţii analgezice şi o creştere a dependenţei fizice, comparativ cu morfina. Avînd în vedere că proprietăţile biofarmaceutice ale unui medicament pot influenţa în mare măsură producţia şi funcţiile de dispoziţie ale acestuia,

s-au analizat: coeficientul aparent de repartiţie al hidromorfonei în lipid/apă (APC) calculat prin ecuaţia:

$$APC = \frac{\text{concentraţia în octanol}}{\text{concentraţia în soluţie tampon}} \cdot \frac{\text{Volumul de soluţie tampon}}{\text{Volumul de octanol}}$$

constanta de ionizare (pKa) (determinată printr-o metodă potenţiometrică) repartiţia eritrocitară, proteina de legătură, constatîndu-se că: volumul de distribuţie este legat de extinderea legăturii proteinice; măsura în care medicamentul este în formă ionizată sau neionizată, la un anumit pH este de o mare importanţă şi cele două constante ale hidromorfonei clorhidrat corespund deprotonării grupării NH+ din poziţia 17 şi deprotonării grupării fenolice din poziţia 3. Evaluarea in vitro, a formelor farmaceutice sub care s-a condiţionat hidromorfona, s-a efectuat prin analiza puterii, rezistenţei mecanice, timpului de dezagregare, cantităţii cumulative de hidromorfonă eliberată în funcţie de timp în cazul comprimatelor şi supozitoarelor precum şi diagrama sigma-minus în cazul acestora din urmă.

PARAB, P. V., COYLE, D. E., STRENG, W. H., DENSON, D. D. şi RITSCHEL, W. A.; Pharm. Ind. **49**, nr. 9, sep. 1987, p. 951—956.

M.M.

CHIMIE ANORGANICĂ

Compuşi de coroană lipofili—extractanţi selectivi pentru ioni de metale. Datorită proprietăţilor lor complexante pronunţate şi solubilităţilor selective, compuşii de coroană lipofili pot fi utilizaţi ca extractanţi eficienţi pentru ioni metalici. Modificarea structurală a acestor compuşi permite influenţarea dirijată a tendinţei complexante şi a extractibilităţii. În prezenta trecere în revistă se discută diversele aspecte ale echilibrelor de extracţie şi recentul progres în extracţia lichid-lichid a ionilor de metale cu compuşi de coroană. Se arată că compuşii de coroană funcţionalizaţi oferă posibilităţi atractive pentru extragerea, separarea şi concentrarea metalelor. Deosebit de promiţători sînt compuşii de coroană cu grupe disociabile de acid, căci în acest caz nu este necesar un transfer anionic adiţional în cursul extracţiei ionilor de metale. Continuarea cercetărilor în domeniul de sinteză a compuşilor de coroană şi de extracţii cu ajutorul lor va putea aduce rezultate noi, rodnice şi interesante.

GLOE, K., MÜHL. P. şi BEGER, J., Z. Chem., **28**, nr. 1, ian. 1988, p. 1—14.

A.W.

Îndepărtarea selenatului din apă prin reducere chimică. O reacţie chimică necunoscută anterior, în care selenatul este redus la selenu elementar, poate sta la baza unui proces chimic de îndepărtare a selenatului din sisteme apoase şi la indepărtarea selenului din apele reziduale din agricultură. Reacţia are loc între selenat şi hidroxid feros, în condiţii alcaline dînd oxizi de fier magnetici (magnetită şi maghemită) şi seleniu elementar. Viteza de reacţie atinge un maxim la pH−9, scăzînd brusc sub pH = 8 sau peste pH = 10. În prezenţa unui exces de hidroxid feros, produsul predominant este magnetita. Pe măsură ce raportul dintre selenat şi hidroxidul feros creşte, se formează mai multă maghemită. Reacţia poate decurge în trepte, selenatul fiind redus mai întîi la selenit, iar apoi la seleniu. Energia liberă Gibbs a reacţiei de reducere a selenatului este de −83,1 kcal/mol, presupunînd că oxidul de fier final produs este magnetita. Seleniul elementar rămîne reţinut în oxidul de fier. Acest chimism poate fi utilizat în recuperarea şi rafinarea seleniului şi poate oferi o explicaţie a ciclului seleniului din mediul ambiant.

MURPHY, A. P., Ind. Eng. Chem. Res., **27**, nr. 1, ian. 1988, p. 187—191.

A.W.

Obţinerea unui concentrat cu conţinut ridicat de gadoliniu şi a oxidului de samariu de puritate spectrală printr-o metodă cromatografică pe schimbători de ioni cu folosirea unei soluţii mixte de acid lactic şi EDTA pentru eluare. S-a constatat că prin utilizarea ionului de cupru în calitate de agent de încetinire în separarea pămînturilor rare prin cromatografie pe schimbători de ioni, folosind pentru eluare o soluţie de acid lactic şi EDTA, se măreşte considerabil eficacitatea procedeului. La separarea concentratului de gadoliniu şi concentratului de samariu pe un cationit din polistiren sulfonat Zerolit 225×8 eluînd cu o soluţie conţinînd 0,26 mol acid lactic/dm³ şi 0,013 mol EDTA/dm³ cu pH=3,45, la o încărcare a coloanei de 1 : 4 şi viteza constantă a eluentului de 0,48 cm/min, se poate obţine, într-un singur ciclu de eluare, cu randamente ridicate, concentratul de gadoliniu cu conţinut de peste 98%, impurificat cu sub 2% europiu şi samariul spectral pur. Cuprul se introduce în proces prin trecerea soluţiei de sulfat de cupru printr-una din cele patru coloane cromatografice folosite pentru separare. Sistemul Sm-Eu-Gd fiind dintre cele mai dificile de separat, rezultatele obţinute se pot considera ca foarte bune.

BRZYSKA, W., SOTYSIAK, I. şi CYGAN, J., Przem. Chem., **66**, nr. 9, sept. 1987, pag. 443—444.

T.A.

CHIMIE ORGANICĂ

Hidrogenarea catalitică selectivă a nitrobenzenului la hidrazobenzen. Hidrogenarea selectivă a compuşilor nitroaromatici la compuşii hidrazobenzenici corespunzători este o clasă de reacţie utilă pentru industrie. În prezentul articol se studiază dependenţa selectivităţii de o seamă de parametri de reacţie. Rezultatele permit tragerea unor interesante concluzii cu privire la mersul reacţiei. S-a constatat că platina pe cărbune este un catalizator mai selectiv decît paladiul pe cărbune. Adăugarea de dimetilsulfoxid a îmbunătăţit selectivitatea, cu toate că vitezele diverselor reacţii este considerabil redusă. S-a studiat de asemenea şi hidrogenarea unor compuşi nitroaromatici substituiţi. S-a constatat că prezenţa unor substituenţi ce pun în libertate electroni reduce selectivitatea formării de hidrazobenzen. Hidrogenarea completă la amine a fost singura reacţie secundară.

KARWA, SH. L. şi RAJADHYAKSHA, R. A., Ind. Eng. Chem. Res., **27**, nr. 1, ian. 1988, p. 21—24.

A.W.

Structura şi reactivitatea copolimerilor alternanţi de acid-anhidridă de acid maleic. Copolimeri alternanţi care conţin anhidridă maleică (MAn) ca una din componente apar în două configuraţii stereochimice diferite, care se diferenţiază prin reactivitatea lor. S-au studiat compuşi model, acizi 2,3-dialchilsuccinic şi anhidridele lor şi s-a demonstrat că există o diferenţă evidentă între configuraţiile lor treo şi eritro în privinţa comportării lor chimice. Ambele configuraţii apar de asemenea în copolimerii alternanţi, În articol se discută reactivitatea relativă a grupei de anhidridă în comparaţie cu alţi derivaţi de acizi carboxilici, cît şi mecanismul de reacţie cu nucleofili, în prezenţă şi în lipsă de catalizatori. Se prezintă rezultatele reacţiei compuşilor model şi a copolimerilor de MAn alternanţi ducînd la amine aromatice şi alifatice. Se descrie reacţia de ciclizare ducînd la imidele corespunzătoare şi se scoate în evidenţă dependenţa lor de bazicitatea aminei şi de efectele sterice ale aminei şi copolimerilor săi obţinuţi cu şi fără catalizator.

RÄTZSCH, M. şi STEINERT, V., Z. Chem., **27**, nr. 12, dec. 1987, p. 421—431.

A.W.

Sinteza unor compuşi biologic activi, conţinînd azot, cu schelet steroidic. Autorii prezintă prepararea acelor derivaţi din domeniul amino- şi azasteroizilor, care şi-au găsit utilizarea în terapeutică, sînt în curs de testare clinică sau urmează a fi supuşi testelor clinice într-un viitor apropiat, pe baza studiilor farmacologice încurajatoare. Compuşii obţinuţi prin sintezele prezentate în articol posedă acţiune de blocare neuromusculară, anestezică, antiaritmică şi de inhibare a 5-α reductazei şi sînt eficienţi contra infecţiilor cauzate de virusul herpes simplex, respectiv sînt candidaţi pentru aceste domenii terapeutice.

TUBA, Z., LOVAS-MARSAI, M. şi MAHÓ, S., Magy. Kem. Lapja, 42, nr. 12, dec. 1987, p. 466—475.

A.W.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Cercetarea solubilității dolomitelor în acid sulfuric rezidual. Cercetarea solubilității deșeurilor de dolomită în acidul sulfuric rezidual de la fabricarea oxidului de titan a avut ca scop elaborarea unui procedeu de neutralizare prin care s-ar valorifica două produse reziduale, cu obținerea unui produs nenociv — sulfatul de calciu — și a unei soluții de sulfat de magneziu, care constituie o componentă valoroasă și deficitară a îngrășămintelor chimice. S-a determinat gradul de trecere a magneziului din dolomită în soluție în funcție de o serie de parametri, cu folosirea unor metode matematice, stabilindu-se o ecuație de interpolare, care poate fi utilă atît pentru continuarea unor cercetări similare cît și pentru aplicarea industrială a procedeelor elaborate.

BURSA, S., KUZKO, A., MOZEJKO, J., OLSZAK-HUMIENIK, M. și SZANIAWSKA, D., Przem. Chem., **66**, nr. 9, sept. 1987, pag. 441—442.

T.A.

Sinteza oxidului de aluminiu activ în condiții de precipitare a hidroxidului în regim continuu, și controlul capacității de adsorbție a vaporilor de apă. S-a pus la punct o instalație continuă pentru precipitarea hidroxidului de aluminiu dintr-o soluție de aluminat de sodiu cu raport molar $Na_2O/Al_2O_3 = 1,7$ și concentrație de 160 g/l, exprimată în Al_2O_3, cu ajutorul acidului azotic 30%. Se prezintă schema și modul de funcționare a instalației. S-a elaborat de asemenea aparatura pentru determinarea capacității dinamice de adsorbție a aluminei active rezultate față de vapori de apă. S-a constatat că alumina activă obținută prin calcinarea hidroxidului de aluminiu sintetizat în regim continuu are proprietăți superioare ca adsorbant, ceea ce se explică prin favorizarea formării structurii optime în aceste condiții, care include și omogenitatea produsului, de la începutul procesului.

IVANOV, I., BALEV, L. și DAMIANOV, D., Himia i Industria (Sofia), **59**, nr. 10, oct. 1987, p. 443—446.

T.A.

Hidrogenarea necatalitică directă a cărbunelui. Experimentarea realizată a demonstrat posibilitatea hidrogenării cărbunelui fără catalizator, printr-un procedeu continuu. Toți parametrii cercetați, și anume temperatura, presiunea, încărcarea reactorului și recircularea amestecului în reactor, influențează semnificativ rezultatele hidrogenării, rolul cel mai important revenind primilor doi parametrii. Randamentul ridicat în produse lichide este favorizat de încărcarea redusă a reactorului, respectiv timpul de ședere relativ ridicat, iar vitezele liniare corespunzătoare se asigură prin recirculare. S-au stabilit următorii parametri optimi de hidrogenare necatalitică a unei paste compuse din cărbune și ulei în proporție de 1 : 2; temperatura 725 K, presiunea 20 MPa, încărcarea reactorului — în jur de 0,70 kg/dm³. h și recirculare a amestecului de reacție — cca 48 dm³/h pentru un reactor de 10 dm³. Rezultă 52,6% produse lichide dintr-un cărbune conținînd 15% apă, 7,5% cenușă și circa 40% produse volatile.

HULISZ, S. și PAWLAK, S., Przem. Chem., **66**, nr. 9, sept. 1987, pag. 424—427.

T.A.

Corelația între stuctura și unele proprietăți ale carbidului la folosirea unor cantități mai mari de cocs de temperatură ridicată din lignit. Cercetările efectuate au confirmat tendința stabilită de creștere a rezistenței mecanice a carbidului atunci cînd este folosită o cantitate mai mare de cocs de temperatură ridicată obținut din lignit. Se pot reunoaște corelații între rezistență și proprietăți structurale ale probelor. Nu se pot recunoaște, însă, corelații între compoziția chimică a cocsului și substanțelor însoțitoare și compoziția carbidului. De asemenea nu s-a putut stabili o corelație între viteza de hidroliză și structura cristalină a probelor de carbid; viteza de hidroliză este determinată mai ales de granulația carbidului, respectiv este influențată de suprafața particulelor de carbid reactiv.

GORGZIEL, W., KIELE, W., HAHNE, B. și MEERBOTE, E., Chem. Tech. (Leipzig), **40**, nr. 2, febr. 1988, p. 85—88.

E.B.

INGINERIE CHIMICĂ

Cercetarea curgerii concomitente a peliculelor lichide nemiscibile. S-a efectuat o cercetare experimentală a procesului de curgere a peliculelor lichide binare. Peliculele se scurg pe suprafața exterioară a unei coloane de sticlă sau metal. Cu ajutorul fotografierii suprafeței coloanei uscate și umectate s-a determinat grosimea medie în timp a peliculelor simple și binare ca și perioada și amplitudinea undelor de suprafață. Experimentele s-au efectuat în intervalul numărului lui Reynolds de 795—1591 pentru apă și 598—1557 pentru tetraclorură de carbon. S-a găsit că deformarea suprafeței peliculei binare este mult mai mică în comparație cu pelicula simplă pentru aceleași valori ale numărului lui Reynolds. Mărirea debitelor de lichide duce la creșterea amplitudinii undelor de suprafață, iar la valorile superioare ale numărului lui Reynolds se perturbează considerabil caracterul lor ciclic. Acest rezultat experimental demonstrează modificarea caracterului mișcării peliculei superioare de lichid organic din laminar-ondulatoriu în turbulent.

KARAGHIOZOV, H. și HEDIALKOV, M., Himia i Industria (Sofia), **59**, nr. 10, oct. 1987, p. 456—458.

T.A.

Folosirea tehnicii computerilor mici pentru măsurători științifice în instalații de laborator cu strat fluidizat. Tehnologia stratului fluidizat dobîndește importanța crescîndă, mai ales la arderea și valorificarea energetică a unor produse reziduale și a unor cărbuni bruni bruți, bogați în balast. În acest scop, trebuie să se cunoască comportarea la curgere și la amestecare a fazei gazoase în structurile fluidizate. Pentru a răspunde la asemenea cerințe, a fost creată la Institutul politehnic din Magdeburg (R.D.G.) o instalație experimentală în care se pot efectua măsurătorile respective. Metoda care stă la baza cercetărilor este măsurarea timpului de ședere și repartizarea acestuia. Pentru raționalizarea muncii experimentale, instalația de testare a fost cuplată cu un computer mic, ceea ce a condus la o mai mare exactitate și reproductibilitate, prin mărirea considerabilă a numărului de testări. În acest sistem, mărimile măsurate, indicate de înregistrator, sînt concomitent înregistrate și valorificate de computer. Cuplarea propusă al computerului mic (KC 85/1) la aparatul de măsurat nu prezintă probleme și este posibilă cu toate înregistratoarele de valori măsurate (tip compensator cu motor).

BLÜMEL, W. și KÄFERSTEIN, P., Chem. Ing. Tech. (Leipzig), **40**, nr. 2, febr. 1988, p. 67—69.

E.B.

Cu privire la tehnica de reacție a unor procese electrochimice. XIII. Modelarea matematică și simularea unor celule monopolare în pat fix și strat fluidizat. Celulele cu pat fix și strat fluidizat sînt caracterizate prin faptul că electrozii se găsesc în formă de umplutură din particule conducătoare, care sînt străbătute de electroliți. Avantajul esențial al electrozilor din particule, în comparație cu electrozi compacți, constă în faptul că se pot realiza suprafețe specifice foarte mari și, deci, posibilitatea de a trata în mod eficient electroliți cu concentrații foarte mici de depolarizare. Aplicații specifice ale unor asemenea electrozi din particule sînt recuperarea de metale din ape reziduale și electrosinteze ale unor compuși organici. Pentru celule cu electrozi din particule — considerați electrozi tridimensionali, din cauza apariției, în cele trei direcții, a unor gradienți de potențial, de loc neglijabili — se poate face următoarea clasificare: celule monopolare cu pat fix și strat fluidizat, la care întregul strat de particule formează un electrod al celulei; celule bipolare cu pat fix și, principial, și cu strat fluidizat, în care există un cîmp electric suficient de puternic, din care cauză, fiecare particulă formează un element de celulă bipolară. Pentru modelarea unor asemenea electrozi tridimensionali trebuie să se cunoască repartizarea densității de curent și a potențialului. Pornind de la relații de bilanț pentru elementul diferențial de volum și presupunînd o cinetică exponențială de electrod, și totodată ținînd seama de transportul difuziv de masă spre suprafață electrodului, au fost stabilite relații modelare care permit determinarea cîmpurilor pentru densitatea de curent, potențial, concentrație și randamentul de curent, astfel încît să se obțină indicații cu privire la proiectarea optimă a celulei. Ca exemplu aplicativ se discută reducerea catodică a nitrobenzenului în mediu de acid sulfuric, cînd rezultă *p*-aminofenol și anilină. Reducerea electrochimiă a fost realizată într-o celulă împărțită cu membrană, mono-

polară, cu pat fix sau strat fluidizat. Cu ajutorul acestei modelări se pot stabili situaţii geometrice optime şi condiţii de proces, acestea din urmă reprezentînd baza pentru construcţia celulei.

NEUMANN, H.-P. şi HERTWIG, K., Chem. Tech. (Leipzig), **40**, nr. 2, febr. 1988, p. 73—76.

E.B.

Sistemul de program CADE pentru proiectarea unor uscătoare cu convecţie. Proiectarea de uscătoare cu convecţia se prezintă ca un proces complex, stăpînit de obicei numai de specialişti. Tehnica modernă de calcul reprezintă o premiză pentru a se putea face faţă cerinţelor grele ridicate. În articol se prezintă programul CADE (Computer Aided Dreyer Evaluation), pus la punct la Institutul politehnic din Dresda (R.D.G.). Sistemul de program constă din două componente: programe pentru proiectare unor uscătoare cu convecţie, de construcţii diferite: programe-service pentru evaluarea cercetărilor cu privire la proprietăţile de uscare ale materialului care trebuie uscat. Modelul pentru procesul de uscare, realizat de programe, se bazează în principiu pe trei relaţii esenţiale- descrierea stării de echilibru; descrierea cineticii procesului; descrierea bilanţului procesului. În afară de cele trei componente ale procesului, mai apar premize simplificatoare: considerarea exclusivă a transferului convectiv de masă; considerarea fluxului de aer drept un flux de dopuri; neconsiderarea încălzirii materialului şi a pierderilor de căldură. Cinetica procesului a fost modelată după două metode diferite, avînd grad diferenţiat de abstracţie: folosirea comportării reale la uscare a materialului, ψ (u), unde ψ (u) poate fi determinat cu programul NORMI; folosirea unei metode de difuziune pentru descrierea proceselor de transport intern cu ajutorul unor coeficienţi de transport efectivi, aceşti coeficienţi de transport efectivi, normaţi, putînd fi calculaţi cu programul BERKEF. Sînt indicate o serie de subprograme pentru sistemul de program CADE.

DRESSEL, B. şi MILITZER, K.-E., Chem-Tech. (Leipzig), **40**, nr. 2, febr. 1988, p. 63—64.

E.B.

Proiect pentru un sistem de program destinat dimensionării, pe bază de dialog, a unor maşini de amestecat. Amestecătoarele sînt introduse în întreaga industrie transformatoare de substanţe, într-un domeniu larg de parametrii de proces şi caracteristici de materiale, pentru operaţii fundamentale ca: amestecare, suspendare, dispersare, gazificare cu şi fără transport de masă, respectiv cu şi fără reacţii.Volumul mare de relaţii existente, a condiţiilor care trebuie luate în seamă şi al algoritmilor rezolvabili parţial numai iterativ îngreunează mult alegerea unei corelaţii optime: parametrii de proces-sistem de agitare-parametrii de aparat, ţinînd seamă că trebuie luată în consideraţie şi orientarea cu privire la grupele de construcţie standardizate. Pe baza relaţiilor modelare existente a fost conceput un sistem de program alcătuit din două părţi: programul „RUDI" (Ruermaschinenauslegung im Dialog = proiectarea în dialog a unor maşini de amestecare), care conţine o parte din relaţiile modelare, sprijinind, prin dialog, proiectarea; o colecţie de programe, care reprezintă o sinteză de modele pentru procesele parţiale şi microprocesele relevante şi în care sînt rezolvate sisteme de relaţii diferenţiale. În afară de dimensionarea recipientului de agitare, sistemul de program permite calcularea operaţiilor fundamentale menţionate. El permite ca în dialog să fie modificaţi şi parametrii tehnologici cum este rotaţia agitatorului, respectiv puterea acestuia. În modul acesta se pot găsi variantele cele mai favorabile pentru dimensionare, ţinînd seama că de obicei au loc concomitent mai multe operaţii fundamentale.

LIEPE, F., GRIEHL. H.-U., STRELOW, I. şi WEISE, R., Chem. Tech. (Leipzig), **40**, nr. 2, febr. 1988, p. 65—67.

E.B.

Transformatoare de căldură pentru industria chimică în vizinunea celui care le foloseşte. Circa 90% din cantitatea de căldură reziduală se găsesc astăzi în domeniul de temperaturi de 40—100°C, considerate deseori în industria chimică drept „produs rezidual" al unor procese termice de separare, ca de exemplu distilare/rectificare sau uscare. Concomitent, în multe întreprinderi ale industriei chimice, cel puţin în unele etape ale proceselor, se manifestă un necesar de căldură la temperaturi, relativ scăzute, de 120—50°C. Transformatorul de căldură are menirea să recupereze această energie prin transferarea ei la un nivel superior de temperatură. El reprezintă o inversare a procesului din pompa termică. Deşi transformatorul de căldură poate folosi numai o parte din căldura reziduală existentă la dispoziţie, pentru intrarea lui în funcţiune, el nu are nevoie decît o cantitate neglijabilă de exergie adiţională, scumpă. Se discută stadiul actual al dezvoltării conceptului de transformator de căldură, cu avantajele şi dezavantajele lui, privite din punctul de vedere al celui care îl foloseşte. Deosebită atenţie este acordată aspectelor economice.

PLÖCKER, U., PREUSSNER, U. şi BRANDT, B., Chem.-Ing.-Tech., 60, nr. 2, ian. 1988, p. 103—108.

E.B.

Legătura prin sudură în construcţia de aparatură chimică şi comportarea ei în timpul funcţionării. Cele mai importante materiale în construcţia de aparatură chimică sînt oţelurile austenitice Cr-Ni şi aliaje speciale cu conţinut ridicat de nichel. Legăturile prin sudură ale acestor materiale prezintă în general o bună comportare mecanico-tehnică. Un dezavantaj îl prezintă, însă, tendinţele de rupere la cald a materialului de sudură, care pot conduce la diferite forme de coroziune. Ruperi cuzate de căldură pot fi evitate dacă în materialul de sudură se formează circa 5—15% δ-ferită. În condiţii speciale de atac, δ-ferită poate cauza o coroziune selectivă, mai ales cînd δ-ferita este fărîmată. Din cauza inerentului adaos de căldură în timpul sudurii, se produc procese de dizolvare şi separare în materialul de bază învecinat, prin care stabilitatea la coroziune este influenţată pozitiv, dar mai ales negativ. De importanţă este mai ales coroziunea pe muchia de cuţit la oţelurile stabilizate în zona de temperaturi înalte în jur de 1200°C şi la o fărîmare intercristalină în zona de pornire în jur de 650°C. Primul caz poate fi evitat prin folosirea unor oţeluri cu conţinut redus de carbon, iar al doilea caz, prin folosirea atît a unor oţeluri cu conţinut redus de carbon, cît şi a unor oţeluri stabilizate. La folosirea unor aliaje cu conţinut mare de nichel, în mediu chimic umed, trebuie să se ţină seamă de faptul că odată cu creşterea conţinutului de nichel este accelerată separarea de carburi de crom şi cu aceasta creşte şi fărîmarea intercristalină a acestor aliaje. De aceea, conţinutul maxim de carbon în aceste aliaje trebuie să fie limitat la 0,02%. Straturile de revenire formate în timpul sudurii măresc în special tendinţa pentru coroziunea pătrunsă în soluţii slab acide pînă la slab bazice, cu conţinut de clorură. Dacă sînt prezente concomitent şi mari tensiuni specifice sudurii, atunci de la găurile formate primar poate porni o coroziune prin fisuri formate de tensiuni.

B. UMEL. A., Chem.-Ing.-Tech., **60**, nr. 2, febr. 1988, p. 79—86.

E.B.

Mecanismul formării crustelor în aparate de cristalizare şi metode de combatere a acesteia. Mecanismul formării crustelor în aparate de cristalizare depinde în primul rînd de parametrii ca: diferenţa de temperatură dintre perete şi soluţie, suprasaturarea, tensiunea superficială interfazică şi turbulenţa de curgere a mediului. Pe baza experienţelor efectuate, s-a stabilit că viteza liniară de curgere în conducte sub 1,5 m/s şi viteza periferică a agitatorului sub 2 m/s nu împiedică formarea crustelor, ci chiar o pot favoriza. Vitezele mai ridicate de curgere şi agitarea mai intensă împiedică formarea crustelor şi contribuie la dezagregarea celor deja formate. Formarea crustelor nu poate fi evitată complet, dar poate fi inhibată astfel ca timpul de exploatare neîntreruptă a aparatului de cristalizare să fie prelungit semnificativ. În acest scop, mijloacele cele mai simple şi cele mai sigure sînt: respectarea parametrilor cinetici şi hidrodinamici ai cristalizării prescrişi, alegerea materialelor de construcţie adecvate şi a soluţiilor constructive corecte.

SYNOWIEC, J., Przem. Chem., 66, nr. 9, sept. 1987, p. 421—423.

T.A.

INDUSTRIE ORGANICĂ. MEDICAMENTE

Modelarea procesului de alchilare omogenă a benzenului cu propenă. S-a propus un model matematic pentru alchilarea omogenă a benzenului cu propenă. Deoarece procedeul luat în considerare este modificat în comparaţie cu cele cunoscute şi ca atare în literatură nu se găsesc date cinetice corespunzătoare, s-a considerat că în reactorul de alchilare se stabileşte stare de echilibru. Acest lucru este justificat în condiţiile date, deoarece timpul de şedere a reactanţilor în reactor este îndelungat, iar reacţiile de alchilare sînt rapide, chiar şi în cazul concentraţiilor scăzute de catalizator. S-a pus la punct o metodă de determinare a compoziţiei produselor reacţiei de alchilare în funcţie de temperatura şi raportul molar propenă/benzen. Metoda aplicată reprezintă un exemplu de abordare a problemei aprecierii compoziţiei amestecului de reacţie în lipsa datelor cinetice şi poate fi utilă pentru practica de proiectare.

GAWDZIK, A., WROBEL, J., BARTELMUS, G. şi TABIS, B., Przem. Chem., **66**, nr. 9, sept. 1987, pag. 417—420.

T.A.

Obţinerea membranelor schimbătoare de ioni. II. Sulfonarea peliculei din polietilenă modificată cu stiren şi divinilbenzen, cu ajutorul acidului clorsulfonic. În continuarea cercetărilor privind obţinerea unor membrane de tip cationiţi, s-a sulfonat sistemul macromolecular polietilenă/copolimer stiren-divinilbenzen utilizînd acidul clorsulfonic în calitate de agent de sulfonare; s-a studiat influenţa concentraţiei acidului, a temperaturii şi timpului de reacţie. Parametrii optimi s-au stabilit prin metoda planificării matematice a experimentului, după cum urmează: concentraţia acidului clorsulfonic—15%, timpul de reacţie—5 h şi temperatura—318 K. S-a variat de asemenea conţinutul de divinilbenzen în peliculă. Influenţa parametrilor studiaţi asupra capacităţii de schimb ionic şi a proprietăţilor fizico-chimice şi mecanice a membranelor rezultate este redată în tabele. S-au realizat membrane cu calităţi electrochimice adecvate pentru procese de electrodializă.

DIMOV, A. şi ALEXANDROVA, I., Himia i Industria (Sofia), **59**, nr. 10, oct. 1987, p. 438—440.

T.A.

Calificarea unor forme farmaceutice prin tehnica de măsurători reologice.

I. Studiul reologic al sistemelor disperse. Autorii au rezumat rezultatele studiului reologic al soluţiilor coloide, al suspensiilor şi emulsiilor folosite în tehnologia farmaceutică. Se analizează importanţa determinărilor reologice sub aspectul proiectării compoziţiilor, al stabilităţii şi al utilizărilor terapeutice.

II. Studiul reologic al sistemelor coerente (alifii, creme, paste). Sînt rezumaţi factorii (compoziţiei, mod de preparare) care influenţează consistenţa formelor farmaceutice cu structura coerentă, cît şi metodele de testare a lor (viscozimetrie de rotaţie, penetrometrie). Se analizează stabilitatea caracteristicilor reologice, precum şi corelaţia dintre cedarea medicamentului şi viscozitate.

III. Normalizarea proprietăţilor reologice ale formelor farmaceutice. Sînt prezentate corelaţiile dintre diferitele metode de studiu reologic. Sînt adunate şi prezentate normativele elaborate pentru caracterizarea cantitativă a consistenţei alifiilor, cremelor, alifiilor pentru ochi şi acestea sînt confruntate cu prevederile de acest gen din farmacopeele actualmente în vigoare. Nu este soluţionată nici normalizarea reologică a alifiilor şi nici a altor forme farmaceutice.

ERÖS, I., UGRI-HUNYADVARI, E. şi SELMECZI, B., Magy. Kém. Lapja, **42**, nr. 10, oct., p. 367—374 (I), nr. 11, noiem., p. 401—409 (II) şi nr. 12, dec. 1987, p. 448—452 (III).

A.W.

Alegerea polimerului lipofilic pentru sistemele transdermale (TTS) şi controlul eliberării. În cadrul selecţiei celui mai adecvat polimer pentru sistemul TTS, cel mai important parametru este rezistenţa difuzională a acestuia. La ora actuală sistemele TTS în funcţie de design şi tipul controlului vitezei de eliberare se pot diviza în 4 categorii: TTS cu membrană de control; TTS cu membrane microporoase; sisteme matrice; laminate. Proprietăţile polimerilor influenţează eliberarea medicamentelor din astfel de sisteme în diferite moduri, corespunzătoare designului şi tipului de sistem TTS. În cazul primului sistem în care medicamentul este suspendat într-un lichid, eliberarea prin membrană cu control al vitezei este un proces de difuziune-repartiţie, viteza eliberării principiului activ descriindu-se printr-o serie de ecuaţii. În sistemul TTS cu membrane poroase medicamentul se află, de asemenea, în suspensie, foarte adesea dispersat într-un lichid lipofilic. Membrana polimerică conţine pori (canale) care sînt umpluţi cu lichid, (comparativ cu aceştia polimerul avînd o permeabilitate scăzută) în funcţie de variaţia mărimii acestora, putîndu-se controla viteza de eliberare a medicamentului. Sistemele cu matrice, conţin medicamentul dispersat, în cele mai multe cazuri, în polimerul suport. Medicamentul difuzează continuu viteza de eliberare a acestuia exprimîndu-se, de asemenea, printr-o ecuaţie. Dar sistemele matrice prezintă un dezavantaj principal care constă în faptul că eliberarea medicamentului nu are loc cu o viteză constantă. Respectivul dezavantaj se poate înlătura utilizîndu-se două laminate suprapuse (matrice plus membrana polimerică). Un alt mod pentru eliberare de ordin zero este utilizarea de agenţi de umplere dispersaţi în stratul extern al materialului matrice. În ambele cazuri procesul de eliberare poate fi divizat în două sau trei faze. În vederea analizei capacităţii polimerilor lipofilici de a dizolva medicamentele se determină: coeficientul de repartiţie al respectivului medicament PCexp între polimer şi faza lichidă, potrivit unei ecuaţii; logaritmul solubilităţii a două medicamente (dimetinden, salicilamidă) în diferiţi polimeri, evaluat conform unei alte ecuaţii. Rezistenţa difuzională a polimerilor lipofilici pentru medicamente se pune în evidenţă prin: determinarea coeficientului de difuziune D pe baza măsurătorilor de permeabilitate; determinarea domeniului de valori D în diferiţi polimeri; determinarea relaţiilor dintre proprietăţile polimerilor şi coeficientul de difuziune, D. O altă proprietate importantă a polimerilor lipofilici în vederea disignului sistemului TTS este transmisia vaporilor de apă, coeficienţii de permeabilitate calculîndu-se ecuaţional. Rezultatele determinărilor se prezintă tabelar şi se reprezintă grafic.

LIPPOLD, B. C. Pharm. Ind., **49**, nr. 12 dec. 1987, 1295—1300.

M.C.

Condiţionarea şi stabilitatea picăturilor pentru ochi conţinînd Saluzide. S-au preparat soluţii oftalmice cu saluzide, un antituberculos, pe baza a diferite formule de fabricaţie conţinînd principiul activ în concentraţie de 50 mg/ml şi apă distilată sau soluţie apoasă de polimer 0,5% apă/v. Polimerii utilizaţi au fost alternativ: metilceluloza, carboximetil celuloza sodică, carbopol sau alcool polivinilic 1400. Fiecare formulă a conţinut 0,01% apă/v de edetal de sodiu şi clorură de benzalconiu drept, combinaţie conservantă; 10 ml din fiecare formulă de fabricaţie s-a ambalat într-un vas de sticlă steril închis bine cu un dop de cauciuc prevăzut cu cap metalic. Toate ambalajele s-au sterilizat într-o autoclavă la 121°C timp de 10 minute. Din fiecare soluţie proaspăt preparată şi sterilă s-au relevat probe care s-au analizat din punct de vedere al conţinutului în principiu activ, pH, culoare, claritate, viscozitate, imediat după preparare şi la diferite temperaturi. Analizate spectrofotometric, soluţiile cu polimer utilizate nu au prezentat interferenţă cu medicamentul la această lungime de undă. Conţinutul în medicament, determinat, a corespuns analizei teoretice, în proba stabilă acesta trebuind să varieze între 48,5—5,1 mg/ml. Determinîndu-se proprietăţile fizice ale soluţiilor polimerice, cele ale preparatelor oftalmice conţinînd saluzide înainte şi după sterilizare, cele ale soluţiilor conţinînd saluzide după stocare la diferite temperaturi, precum şi conţinutul în medicament în ultimele două cazuri, s-a constatat că saluzide ar trebui să fie condiţionat într-o soluţie oftalmică, utilizîndu-se 0,5% apă/v metilceluloză, carboximetilceluloză sodică sau alcool polivinilic. Astfel de preparate ar trebui stocate pe o perioadă îndelungată de timp, fără degradarea principiului activ sau complexarea cu alte componente.

H., ABD EL GAWAD, E-ABD EL GAWAD, M. RAMADAN şi A. M. EL HELW; Pharm. Ind., **49**, nr. 7 iul. 1987, p. 751—754.

M.M.

PETROCHIMIE

Proces pentru reducerea SO_2 degajat din instalaţiile Claus. În noul proces, compuşii cu sulf din gazele de la instalaţiile Claus se transformă în H_2S prin hidrogenare. După răcire hidrogenul sulfurat este supus oxidării directe cu aer. Reacţia se desfăşoară la 200°C în prezenţa unui nou tip de catalizator de oxid de titaniu. Sulful este separat într-un condensator din fluxul efluent. Compuşii cu sulf care mai rămîn în gaze sînt oxidaţi la SO_2 într-un incinerator catalitic. Acest proces măreşte gradul de recuperare al sulfului la 99,5%.

KETTNER, Von. R. şi LIERMANN, N., Erdöl Erdgas Kohle, **103**, nr. 12, decembrie 1987, p. 520—524.

T.S.

POLUARE. APE REZIDUALE

Metode de reţenţie-evaporare pentru denocivizarea pesticidelor din ape reziduale. Se caracterizează aspectele generale ale proceselor de reţenţie şi evaporare ce au loc în instalaţiile de epurare a apelor reziduale cu conţinut de pesticide, provenite de la untiăţile de aplicare a pesticidelor, descriindu-se şi unele încercări de modelare matematică a acestor procese. Se descriu principalele tipuri de instalaţii, cum ar fi bazine de evaporare cu umplutură de pămînt sau fără umplutură, bazine de filtrare. Cele mai bune rezultate se obţin cu ajutorul bazinelor umplute cu pămînt care asigură reducerea degajării pesticidelor în atmosferă prin evaporare, sînt mai puţin sensibile faţă de depăşirile accidentale a cantităţilor de pesticide şi nu permit contactul oamenilor sau animalelor cu soluţii de pesticide. Acest tip de instalaţii, care, spre deosebire de bazinele cu filtrare, nu sînt prevăzute cu scurgerea apelor epurate, dar trebuie să fie protejate de precipitaţii, pot fi exploatate timp de 10—20 ani fără înlocuirea umpluturii.

PAWLIKOWSKA, D., Przem. Chem., **66**, nr. 9, sept. 1987, pag. 413—416.

T.A.

Sulfaţi de alcooli graşi — Evaluarea ecologică a unei importante grupe de detergenţi. Biodegradabilitatea şi proprietăţile ecotoxicologice ale sulfaţilor de alcooli graşi pe bază de materii prime naturare au fost studiate în mod corespunzător. Aceşti agenţi tensioactivi au manifestat o biodegradabilitate foarte rapidă şi virtual completă, atît în ce priveşte degradabilitatea primară (pierdere MBAS), cît şi cea finală (mineralizare şi asimilare). Aceasta se referă şi la sulfatul de alcool din seu parţial greu solubil, după cum au arătat experienţele efectuate cu agenţi tensioactivi marcată cu ^{14}C. De asemenea, s-a constatat o biodegradabilitate anaerobică completă într-un test de fermentare a nămolului. Concentraţiile de efect determinate în teste de tozicitate acută, subacută şi cronică cu bacterii, alge, tulipli şi peşti au dovedit că sulfaţii de alcooli graşi sînt agenţi tensioactivi cu ecotoxicitate relativ mică, adică sînt inofensivi în domeniul real de concentraţie îl mediul ambiant. Această concluzie a fost atestată de rezultatele obţinute în modele de biocenoze (=biocolectivităţi) acuatice (microcosm, sistemul ecologic „instalaţie de epurare — puţ colector"). Astfel, sulfaţii de alcooli graşi pot fi clasificaţi în mod neîndoielnic drept „compatibili cu mediul ambiant", pe baza datelor ecologice prezentate.

STEBER, J., GODE, P. şi GUHL, W., Fat Sci. Technol., **90**, nr. 1, ian, 1988, p. 32—38.

A.W.

DIVERSE

Folosirea de combustibili fosili pentru producerea de energie şi de căldură. Economia mondială de energie se bazează astăzi pe circa 95% din combustibilii fosili. Aceştia reprezintă resurse neînlocuibile, diferit repartizate regional pe pămînt, cauzînd astfel o constrîngere în ceea ce priveşte folosirea tuturor posibilităţilor de economisire. Scopul tehnologiilor moderne este mai ales reducerea pierderilor de energie la transformarea energiei primare în energie secundară. Transformarea energiei primare în energie secundară se realizează fie în procese la temperatură joasă, fie în procese la temperatură ridicată, primele folosind predominant pentru obţinere de lucru, pe cînd ultimile slujind la acoperirea necesarului de căldură. Procesele la temperatură ridicată pentru producere de energie prezintă un considerabil potenţial de dezvoltare prin folosirea unor procese combinate de turbină cu gaz-abur şi prin ridicarea temperaturii superioare de circulaţie. Pentru centrale energetice pe cărbuni, aceasta necesită includerea unei instalaţii de gazificare a cărbunilor. Pentru procese la temperatură joasă, folosirea căldurii reziduale provenite din procese industriale sau din centrale energetice permite atît o economisire a rezervelor de combustibili fosili, cît şi o protejare a mediului înconjurător faţă de căldura reziduală. În articol, după ce se prezintă structura consumului de energie în R.F.G., se discută, pe bază de exemplificări, aspecte legate de transformarea energiei primare pentru acoperirea necesarului de energie şi de căldură, integrarea procesului de gazificare a cărbunilor într-o centrală energetică, diversele măsuri care trebuie luate în vederea micşorării conţinutului de substanţe nocive în gaze de ardere, instalaţiile de ardere în pat fluidizat, introduse în ultimul deceniu în vederea transformării energiei unor combustibili fosili solizi fără dăunarea mediului înconjurător, cîteva perspective pentru viitor.

BITTERLICH, E. şi ADRIAN, F., CHEM.-Ing.-Tech., **60**, nr. 2, febr. 1988, p. 87—93.

E.B.

Cu privire la alegerea unor medii de transfer de căldură economice. În sens larg, printr-un mediu de transfer de căldură se înţelege un mediu existent în fază solidă, lichidă şi/sau gazoasă în care este depozitată căldură, în mod reversibil, care căldură poate fi transportată, apoi de exemplu, la o instalaţie. La sisteme polifazice, de exemplu amestecuri ghiaţă—solă sau amestecuri vapori—lichid, la schimbul de căldură cu mediul înconjurător are loc un schimb de faze, prin care contribuţii mai mari de entalpie, la temperatură constantă, sînt schimbate cu mediul înconjurător. Există pe piaţă o multitudine de medii de transfer de căldură sau de frig. Se deosebesc două grupe principale de medii de transfer de căldură organice: produse pe bază de uleiuri minerale, aplicabile numai în fază lichidă; produse de sinteză aplicabile fie numai în fază lichidă, fie în fază lichidă şi de vapori. Temperaturile maxime de folosire a uleiurilor minerale se găsesc în domeniul 200—300°C; cele ale produselor de sinteză sînt mai ridicate. Pentru alegerea unor medii de transfer de căldură economice trebuie să se cunoască proprietăţile şi caracteristice produselor respective. Ca proprietăţi trebuie menţionate: stabilitatea termică în respectivul domeniu de temperatură, stabilitatea la oxidare, comportarea la coroziune şi proprietăţile toxice. Caracteristicile necesare pentru calcularea transferului de căldură sînt: vîscozitatea, căldura specifică, densitatea şi conductibilitatea termică. Mai trebuie cunoscute: punctul de congelare, începutul fierberii, temperatura de aprindere. Economicitatea este determinată în special de durata de viaţă şi de costurile de producţie. Pentru măsurarea stabilităţii la îmbătrînire şi a duratei de viaţă, se prezintă o metodă care permite obţinerea în timp scurt a unor indicaţii cu privire la stabilitatea la îmbătrînire a mediului de transfer de căldură. Pentru o apreciere sistematică a tuturor mediilor de transfer de căldură, pentru anumite sarcini de transfer de căldură în fază lichidă, a fost dezvoltat un program de proiectare şi calculare. Ca o urmare la asemenea alegere prealabilă, rămîne însă indispensabilă o analiză detailată cu privire la alegerea celui mai adecvat mediu pentru scopul propus.

KILGER, H.-J., Chem.-Ing.-Tech., 60, nr. 2, febr. 1988, p. 94—102.

E.B.

Tehnologii pentru suprafeţe şi straturi subţiri în industrie. Tehnologiile pentru suprafeţe şi straturi subţiri deschid un cîmp vast pentru combinarea de proprietăţi în cazul materialelor. Procedeele moderne ale acestei tehnologii permit considerarea, în mod separat, ale proprietăţilor de suprafaţă şi de volum ale materialelor, ceea ce are marele avantaj că în industrie, costurile de materiale şi de funcţionare pot fi scăzute. Nu numai coroziunea este un motiv pentru acoperirea suprafeţelor cu straturi speciale, şi duritatea, coeficientul la frecare, culoarea, luciul, acţiunea catalitică şi alţi para-

metri fizici şi chimici sînt proprietăţi care pot fi influenţate prin tehnologii pentru suprafeţe şi straturi subţiri. Aplicaţiile pot fi divizate în următoarele grupe: înnobilarea suprafeţelor unor materiale nenobile; lărgirea funcţiilor proprietăţilor fizice şi chimice de suprafaţă; raţionalizarea unor procese de finisare; noi posibilităţi de exploatare. Sînt prezentate patru procedee ale tehnologiei pentru suprafeţe şi straturi subţiri, care sînt de acum aplicate în industria de autovehicule: metalizarea, polimerizarea în plasmă, pulverizarea şi placarea cu ioni. Cu toate rezultatele bune obţinute cu aceste procedee, mai lipsesc încă, total sau parţial, bazele teoretice. De aceea se recomandă construirea unor modele teoretice cu privire la procedeele pentru suprafeţe şi straturi subţiri, controlarea acestora cu ajutorul unei analitici pentru suprafeţe şi construirea unor aparate cu care să se poată sesiza parametrii necesari construirii stratului optim.

MENZ, W., Chem.-Ing.-Tech., **60**, nr. 2, febr. 1988, p. 108—112.

E.B.

Inducţia electrică de desene în straturi de vopsele metalice. S-a elaborat o tehnică de a orienta electric solzii metalici într-un strat de vopsea umed utilizînd un curent corona. Solzii sînt orientaţi perpendicular faţă de substrat, rezultînd o variaţie considerabilă a culorii. Rezoluţia ariei afectate este limitată de mărimea solzilor, dispersia fasciculului datorită sarcinii spaţiale şi de difuziunea ionilor care constituie curentul corona. Se obţin cu uşurinţă linii cu lăţimea de 1 mm. Nu este necesar nici un contact cu stratul de vopsea proaspăt, iar tehnica este rapidă şi uşor de automatizat. Orientarea este un rezultat al competiţiei dintre un cuplu electric indus şi un cuplu viscoelastic. Proprietăţile viscoelastice ale stratului de vopsea au fost măsurate cu un dispozitiv simplu care exploatează o densitate de forţă superficială indusă electric. Pe baza acestor proprietăţi, se utilizează un model pentru orientarea solzilor pentru a explica trăsăturile proeminente ale dependenţei observate a schimbării de culoare de durata şi mărimea curentului ionic.

INKPEN, S.L., MELCHER, J. R. şi JEGA NATHAN, P.K., Ind. Eng. Chem. Res., **27**, nr. 1, ian. 1988, p. 58—64.

A.W.

Limpezirea apelor de suprafaţă cu polialuminaţi. Conţinutul de suspensii în apa Canalului Principal de Est din Ungaria corespunde cantitativ şi calitativ celui al apelor curgătoare, adică se compune în principal din substanţe minerale şi humice. Aceste asociaţii formează cu apa hidrosoli stabili, a căror stabilitate poate fi perturbată prin neutralizarea sau modificarea sarcinii superficiale negative a particulelor de soli. În felul acesta, apa devine uşor filtrabilă şi patul de nisip pentru filtrare reţine substanţele care deteriorează gustul şi mirosul. Autorii au comparat efectul de limpezire al sulfatului de aluminiu (III) utilizat în mod tradiţional cu cel al unor concentrate diferite de polialuminat, în experienţe efectuate în vase de sticlă.

SZALAY, T., NADASDY, G. şi BECK, M., Magy. Kém. Lapja, **42**, nr. 12, dec. 1987, p. 441—447.

A.W.

Dioxidul de titan — o materie primă anorganică pentru cosmetică. Dioxidul de titan este pigmentul alb cel mai eficace. Prin utilizarea sa se poate realiza opacitate şi grad de alb avansat chiar în straturi subţiri, iar formulări colorate pot fi aduse la o nuanţă mai deschisă. În timp ce eficacitatea ca pigment alb este dependentă de mărimea particulelor, proprietăţile legate de tehnica utilizării sînt în mare măsură o funcţie de suprafaţa pigmentului; proprietăţile de acid-bază ale acesteia, capacitatea adsorbtivă şi activitatea catalitică determină în mare măsură interacţiunea cu mediul înconjurător, precum şi dispersabilitatea şi stabilitatea la floculare. Prin straturi oxidice precipitate, anorganice, şi tratamente superficiale organice caracterul superficial poate fi mult modificat. Dioxidul de titan nu este toxic şi este admis ca materie primă pentru preparatele cosmetice.

GRIEBLER, W.-D., Seifen-Ole-Fettewachse, **113**, (60), nr. 20, 10 dec. 1987, p. 765—771.

A.W.

Noi idei privind aplicarea teoriei informaţiilor în chimia analitică. În articol se prezintă amănunţit toate problemele de detalii privind determinarea celor trei parametri de bază ai teoriei informaţiilor. În continuare se prezintă problema relevantei şi semnificaţia ei analitică. Alături de clasificarea subiectivă, utilizată în general a coeficienţilor de relevanţă, se scot în evidenţă şi posibilităţile utilizării cîtorva caracteristici metrologice.

ECKSCHLAGER, K. şi MATHERNY, M., Magy. Kém. Folyoirat, **93**, nr. 12, dec. 1987, p. 564—570.

A.W.

Unele observaţii privind aplicarea teoriei informaţiilor în chimia analitică. În articol se atrage atenţia asupra unor erori constatate în cursul aplicării teoriei informaţiilor în chimia analitică şi, printre altele, se tratează obiectul teoriei informaţiilor, interpretarea cantităţii de informaţii care se pot dobîndi în cursul transinformaţiei şi al analizelor multicomponenţiale.

VERESS, G. F. şi PUNGOR, E., Magy. Kém. Folyoirat, **93**, nr. 12 dec. 1987, p. 570—572.

A.W.

Transformarea cărbunelui în acetilenă prin reacţie în plasmă. Cărbunele injectat într-un jet de plasmă de hidrogen formează ca produs principal acetilenă. Pe baza acestei transformări este realizabil un proces cu aplicabilitate tehnică. Experimentele de laborator au fost efectuate într-un reactor de **30** kW la presiuni de **0,4—1,0** bar. În scopul elucidării aspectelor fundamentale privind desfăşurarea reacţiei au fost efectuate experienţe la densităţi mici de energie şi de debite mici de cărbune constante, în jeturi de plasmă de H_2 şi He, care permit stabilirea cursului reacţiei. În locul cărbunelui s-au folosit şi hidrocarburi gazoase sau lichide. Pentru stabilirea condiţiilor de operare şi criteriilor de selecţie pentru cărbuni s-au ales densităţi mari de energie şi variate debite de alimentare cu cărbune şi presiuni. După injecţia cărbunelui în plasmă, în cîteva milisecunde are loc piroliza care produce volatile primare şi cărbune rezidual. Acetilena se formează mai des prin reacţiile foarte rapide ale volatilelor cu speciile de plasmă foarte reactive, cu viaţă scurtă, şi parţial ca produs primar. Datorită dispariţiei speciilor de plasmă randamentul de acetilenă depinde de viteza de piroliză.

BAUMANN, Von H., şi BITTMER D, Erdöl, Erdgas, Kohle, **104**, nr. 1, (ian. 88) p. 37—44.

T.S.

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sectorul VI, 77 131 Bucureşti, CP 12—202, telefon 492260, telex 10944 ichim.
Administraţia: I.A.D.T.I.Ch.P. — Bucureşti, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 49.53.54 sau 49 65 80, int. 148; cont virament 30.14.6.03.01, B.N. R.S.R. filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia, sector export — import presă, P.O. Box 12—201, telex 10376 — prsfir, Bucureşti, Calea Griviţei nr. 64—66, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă, nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304.

ROMANIAN TYRES

COMFORT, SECURITY, LONG-RAGE ON ANY ROAD!

The Romanian tyre-manufacturing industry offers for export high quality products, under world—wide known trade marks Danubiana and **VICTORIA**

From the export list:

- Radial car tyres, steel belted — D210, D218, D310.
- Radial car tyres, textile belted — D91, D201, D202.
- Radial lorry tyres, steel belted and all-steel — D410, D510, D530.
- Lorry tyres, cross-ply — V78, V95, V122, D135, D136.
- Tyres for tractors and other agricultural machines, bias and radial construction.

EXPORTER:

234

DANUBIANA — Foreign Trade Company
Bucharest — Romania ● 10, Republicii Blvd. ● P.O.B.: 1—74
Phone: 15.60.51 15.60.52 ● Telex: 11184/11697 Danex-R

Chimica

ROMANIAN DRUGS

TRADE MARKS KNOWN WORLD-WIDE!

- GEROVITAL H3® — general stimulant for metabolism.
- ASLAVITAL® — growth stimulant for children.
- BOICIL® — antialgic, decontractant, antirheumatic.
- TROFOPAR® — hepatoprotective, hepatotrophic.
- RODILEMID® — herpes medication.
- APILARNIL® — complex tonic, based on bee products.

Exporter:

CHIMICA
Foreign Trade Company

Bucharest – Romania
202 A, Splaiul Independenței
P.O.B.: 3915
Telephone: 49.43.35
Telex: 011489/010073 Chico-R
Fax: 49.67.85

9.88

REVISTA DE CHIMIE

E 1446 Referálva
1988 DEC 1 5

CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

Septembrie 1988
vol. 39 pag. 741—836
Chem. Abs.:
RCBUAU 39(9)-741—836(1988)

ROMANIAN DRUGS

TRADE MARKS KNOWN WORLD-WIDE!

- GEROVITAL H3® — general stimulant for metabolism.
- ASLAVITAL® — growth stimulant for children.
- BOICIL® — antialgic, decontractant, antirheumatic.
- TROFOPAR® — hepatoprotective, hepatotrophic.
- RODILEMID® — herpes medication.
- APILARNIL® — complex tonic, based on bee products.

Exporter:

CHIMICA
Foreign Trade Company

Bucharest – Romania
202 A, Splaiul Independenței
P.O.B.: 3915
Telephone: 49.43.35
Telex: 011489/010073 Chico-R
Fax: 49.67.85

revista de chimie

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

septembrie 1988
vol. 39, pag. 741—836
Chem. Abs:
RCBUAU 39 (9) 741—836 (1988)

9

COLEGIUL DE REDACȚIE

MARIA IONESCU (președinte); GAVRIL MUSCA (vicepreședinte); SEVER ȘERBAN; (vicepreședinte).

FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI; MIHAI ELIAN; EMIL GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA; IONEL HAIDUC; VALERIU JINESCU; DIAMANTA LAUDONIU; CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; BUJOR OLTEANU; NICOLAE POPOVICI; IULIU RUȚĂ; CONSTANTIN SÂRBU; TEODOR ȘUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor șef); VICTORIA ANTONIU (secretar principal de redacție); CAMELIA SUCIU (redactor)

V. TOMESCU și C. ANDREI
Polietilenă reticulată. II. Izolator pentru conductorii electrici 745

D. ZĂVOIANU, I. CIOCĂZANU, S. MOGA-GHEORGHE și C. BORNAZ
Structura și reactivitatea acizilor. Căldura de combustie și de formare a unor acizi benzilidenmalonici 751

I. SEBE, D. CHEȘCA și G. BORUZI
Pigmenți dioxazinici 754

N. FOCA, F. MATEI și C. BĂRDĂȘAN
Studiul reacției diclorhidratului de N,N-dimetil-*p*-fenilendiamină cu ionii Fe^{3+}. I 757

V. TAMAȘ, E. DARAGIU și J. PĂUN
Efectele iradierii asupra piritinolului 760

I. MIU, E. BUGIU, A. MUSTEA, M. OROIAN și A. SAUCIUC
Protoplastizarea, fuziunea și regenerarea protoplaștilor la *Penicillium Chrysogenum* 766

G. NECHIFOR, B. ALBU și G. POPESCU
Membrane în procesele de separare. I. Mecanisme de transport, preparare, caracterizare 769

S. PETRESCU și C. CALISTRU
Cercetarea procesului de dizolvare a KCl în soluție de $(NH_4)_2SO_4$. II. Studiul cineticii 775

I. CUPTOR
Proiectarea condensatoarelor pentru amestec de vapori în prezență de gaze necondensabile în vacuum 781

H. SCUREI, M. S. IONESCU și V. V. COȘOFREȚ
Determinarea spectrofotometrică a hidrogenfumaratului de bencyclan utilizînd ca agent de cuplare galbenul de metanil 791

N. DUMITRESCU și V. DUMITRESCU
Determinarea spectrometrică a zincului din aliaje folosind sistemul ternar Zn^{2+} — 1,10 — fenantrolină — acid picrolonic 794

S. CIOLAC, P. DROB, I. ROMAN, P. NIȚĂ și M. DRAGNEA
Coroziunea unor superaliaje cu baza nichel în acizi reducători 798

A. PAVEL și C. DASCĂLU
Calculul termotehnologic al faclelor industriale. III 806

Biotehnologie 814 • Brevete 753, 756, 759 • Cronică 790 • Documentare 825 • Noutăți pe meridiane 816 • Recenzii 744, 750, 813

CONTENTS

V. TOMESCU, C. ANDREI

Cross-linked Polyethylene. II. Insulator for Electric Conductors 745

D. ZĂVOIANU, I. CIOCĂZANU, S. MOGA-GHEORGHE, C. BORNAZ

Structure and Reactivity of Acids. Combustion and Formation Heat of Some Benziliden Malonic Acids 751

I. SEBE, D. CHEŞCA, G. BORUZI

Dioxazyne Pigments 754

N. FOCA, F. MATEI, C. BĂRDĂŞAN

Study of the Reaction of the N,N-dimethyl-*p*-phenylenediamine Dichlorohydrate with Fe^{3+} Ions. I 757

V. TAMAŞ, E. DARAGIU, J. PĂUN

Effects of Irradiation on the Pyritinole 760

I. MIU, E. BUGIU, A. MUSTEA, M. OROIAN, A. SAUCIUC

Protoplastisizing, Fusion and Regeneration of Protoplasts for the Obtaining of *Penicillium Chrysogenum* 766

G. NECHIFOR, B. ALBU, G. POPESCU

Membranes in the Separation Processes. I. Transportation Mechanism, Preparation and Characterization 769

S. PETRESCU, C. CALISTRU

Study of the KCl Solving Process in a $(NH_4)_2SO_4$ Solution. II. Study of Kinetics 775

I. CUPTOR

Design of Vopour Mixing Condensers with Uncondensable Gasses in Vacuum 781

H. SCUREI, M. S. IONESCU, V. V. COŞOFREŢ

Spectrophotometrical Determination of Bencyclan Hydrogenfumarate Using Methanil Yellow as a Coupling Agent 791

N. DUMITRESCU, V. DUMITRESCU

Spectrometrical Determination of Zinc in Alloys Using the Zn^{2+} — 1.10-Phenantroline-Picrolonic Acid Ternary System 794

S. CIOLAC, P. DROB, I. ROMAN, P. NIŢĂ, M. DRAGNEA

Corrosion of Nickel Based Superalloys in Reducing Agents 798

A. PAVEL, C. DASCĂLU

Thermotechnological Calculation of Industrial Flares. III 806

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

СОДЕРЖАНИЕ

В. ТОМЕСКУ, К. АНДРЕЙ

Сетчатый полиэтилен. II. Изоляторы для электрических проводников 745

Д. ЗЭВОЯНУ, И. ЧОКЭЗАНУ, С. МОГА-ГЕОРГЕ, К. БОРНАЗ

Структура и реакционная способность кислот. Теплота сгорания и образования некоторых бензилиденмалоновых кислот 751

И. СЭБЭ, Д. КЕШКА, Г. БОРУЗИ

Диоксазиновые пигменты 754

Н. ФОКА, Ф. МАТЕЙ, К. БЭРДЭШАН

Изучение реакции дихлоргидрата N,N-диметил-п-фенилендиамина с ионами Fe^{3+}. I 757

В. ТАМАШ, Е. ДАРАДЖИУ, Ж. ПЭУН

Влияние облучения на пиритинол 760

И. МИУ, Э. БУДЖИУ, А. МУСТЯ, М. ОРОЯН, А. САУЧУК

Протопластизация, слияние и регенерация протопластов Penicillium Chrysogenum 766

Г. НЕКИФОР, Б. АЛБУ, Г. ПОПЕСКУ

Мембраны в процессах разделения. I. Механизмы переноса, получение, характеристики 769

С. ПЕТРЕСКУ, К. КАЛИСТРУ

Исследование процесса растворения KCl в растворе $(NH_4)_2SO_4$. II. Изучение кинетики 775

И. КУПТОР

Проектирование конденсаторов для смеси паров в присутствии неконденсируемых в вакууме газов 781

Х. СКУРЕЙ, М. С. ИОНЕСКУ, В. В. КОШОФРЕЦ

Спектрофотометрическое определение гидрогенфумарата бенциклана с использованием метанилового желтого в качестве агента сочетания 791

Н. ДУМИТРЕСКУ, В. ДУМИТРЕСКУ

Спектрометрическое определение цинка в сплавах с использованием тройной системы Zn^{2+}—I,10 -фенантролин — пикролоновая кислота 794

С. ЧОЛАК, П. ДРОБ, И. РОМАН, П. НИЦЭ, М. ДРАГНЯ

Коррозия некоторых сверхсплавов на основе никеля в кислотах восстановителях. 798

А. ПАВЕЛ, К. ДАСКЭЛУ

Термотехнологический расчет промышленных факелов. III 806

Желающие вступить в переписку авторами могут обратиться последующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139,. C.P. 12—202, România

INHALT

V. TOMESCU, C. ANDREI

Vernetztes Polyethylen. II. Isolierstoff für elektrische Leiter 745

D. ZĂVOIANU, I. CIOCĂZANU, S. MOGA-GHEORGHE, C. BORNAZ

Struktur und Reaktivität der Säuren. Verbrennungs- und Bildungswärme einiger Benziliden-Malonsäuren 751

I. SEBE, D. CHEŞCA, G. BORUZI

Dioxazinpigmente 754

N. FOCA, F. MATEI, C. BĂRDĂŞAN

Untersuchung der Reaktion von N,N-Dimethyl-*p*-phenylendiamindichlorhydrat mit Fe^{3+} — Ionen. I 757

V. TAMAŞ, E. DARAGIU, J. PĂUN

Die Wirkungen der Bestrahlung auf das Piritinol 760

I. MIU, E. BUGIU, A. MUSTEA, M. OROIAN, A. SAUCIUC

Protoplastisierung, Fusion und Regenerierung der Protoplaste bei dem Penicillium chrysogenum 766

G. NECHIFOR, B. ALBU, G. POPESCU

Membrane für Trennungsprozesse. I. Transportmechanismen, Herstellung, Charakterisierung 769

S. PETRESCU, C. CALISTRU

Untersuchung des Lösungsprozesses von KCl in $(NH_4)_2SO_4$-Lösung. II. Untersuchung der Kinetik 775

I. CUPTOR

Der Entwurf der Kondensatoren für Dampfgemische in der Anwesenheit der in Vakuum nicht kondensierbaren Gase 781

H. SCUREI, M. S. IONESCU, V. V. COŞOFREŢ

Spektrofotometrische Bestimmung von Bencyklanwasserstoff-fumarat unter Anwendung von Methanylgelb als Verbindungsmittel 791

N. DUMITRESCU, V. DUMITRESCU

Spektrometrische Bestimmung von Zink aus den Legierungen unter Anwendung des ternären Systems Zn^{2+}-1,10-Phenantrolin-Pikrolonsäure 794

S. CIOLAC, P. DROB, I. ROMAN, P. NIŢĂ, M. DRAGNEA

Korrosion einiger Superlegierungen mit Nikelbasis in Reduktionssäuren 798

A. PAVEL, C. DASCĂLU

Thermotechnologische Rechnung der industriellen Fakeln. III 806

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P 12—202, România

SOMMAIRE

V. TOMESCU, C. ANDREI

Polyéthylène réticulé. II. Isolateur pour les conducteurs électriques 745

D. ZĂVOIANU, I. CIOCĂZANU, S. MOGA-GHEORGHE, C. BORNAZ

Structure et réactivité des acides. Chaleur de combustion et de formation de quelques acides benzylidène-maloniques 751

I. SEBE, D. CHEŞCA, G. BORUZI

Pigments dioxaziniques 754

N. FOCA, F. MATEI, C. BĂRDĂŞAN

Etude de la réaction du dichlorhydrate de N,N-diméthyl *p*-phénylendiamine à ions de Fe^{3+}. I 757

V. TAMAŞ, E. DARAGIU, J. PĂUN

Effets de l'irradiation sur le pyritinol 760

I. MIU, E. BUGIU, A. MUSTEA, M. OROIAN, A. SAUCIUC

Protoplastisation, fusion et régénération desl protoplastes à penicillium chrysogenum 766

G. NECHIFOR, B. ALBU, G. POPESCU

Membranes dans les processus de séparation. I. Mécanismes de transport, préparation, caractérisation 769

S. PETRESCU, C. CALISTRU

Recherche du processus de dissolution du KCl en solution de $(NH_4)_2SO_4$. II. Etude de la cinétique 775

I. CUPTOR

Projection des condensateurs pour un mélange de vapeurs en présence des gaz noncondensables en vacuum 781

H. SCUREI, M. S. IONESCU, V. V. COŞOFREŢ

Détermination spectrophotométrique du hydrogènefumarate de bencyclan en utilisant comme agent d'accouplement le jaune méthanyl 791

N. DUMITRESCU, V. DUMITRESCU

Détermination spectrométrique du zinc des alliages en employant le système ternaire Zn^{2+} — 1,10-phénantroline-acide picrolonique 794

S. CIOLAC, P. DROB, I. ROMAN, P. NIŢĂ, M. DRAGNEA

Corrosion de quelques superalliages à base nickel en acides réducteurs 798

A. PAVEL, C. DASCĂLU

Calcul thermotehnologique des feux industriels. III 806

Les personnes désirant de mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România

recenzii

C. I. SIMIONESCU şi V. GORDUZA: **Implicaţii bioenergetice ale coloranţilor.** Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1988, 208 pag.

După cum arată autorii: „Teoriile inter- şi pluridisciplinare constituie, în această nouă etapă a revoluţiei tehnico-ştiinţifice, obiectiv prioritar al investigării", în care ştiinţele chimice sînt nemijlocit implicate în procesul de interconexiune cu alte ştiinţe şi, în primul rînd, cu biologia şi energetica. În acest context, şi specialiştii din ţara noastră au contribuţii originale şi îşi aduc aportul la progresul dezvoltării ştiinţei şi tehnologiei.

În prezent, după cum se ştie, preocupările specialiştilor sînt canalizate spre înlocuirea treptată a tehnologiilor clasice, convenţionale, energointensive şi mari consumatoare de materii prime cu tehnologii noi neconvenţionale ca biotehnologiile, care se afirmă tot mai mult în industrie sau cu alte procedee mai eficiente din punct de vedere economic şi al protecţiei mediului înconjurător.

În evoluţia sa, natura a reuşit să creeze un număr mare de sisteme biochimice şi biofazice, care utilizează energia solară, dar numai coloranţii naturali şi sintetici se bucură de proprietatea fotofizică, specifică de a absorbi lumina de o anumită lungime de undă şi de a o converti în radiaţii de o altă frecvenţă. Prin absorbţia energiei electromagnetice de către sistemele cromogene apar stări excitate reactive însoţite de fenomene de luminiscenţă, disipare termică, transfer de energie de excitare şi conversie de energie chimică.

În lucrarea recenzată autorii au sintetizat, sistematizat şi interpretat datele cuprinse într-un vast material bibliografic de 662 titluri, care sînt cele mai reprezentative legate de problematica modernă a bioenergeticii coloranţilor, în opt capitole.

În primul capitol, care se ocupă de fotonica coloranţilor, se prezintă elementele structurale polienice, aromatice şi polimetinice, stările electronice excitate, fenomenele de asociere.

Capitolul al doilea cuprinde o privire de ansamblu în domeniile proceselor fotochimice în biosisteme şi unele noţiuni în legătură cu fotocromismul, reacţiile de oxido-reducere, fotooxidare, anion-radicalul de oxigen în procesele biochimice, complecşi cu transfer de sarcină, reacţii fotosensibilizate, fotosinteza, proprietăţile redox ale porfirinelor, condiţii energetice în fotosinteză, mecanismele fotosintezei, sisteme model fotosintetizante şi posibilităţi de conversie a energiei solare în energie chimică. Cuprinsul celui de-al treilea capitol se referă la interacţiuni coloranţi-biopolimeri. Se trec în revistă interacţiunile coloranţi-acizi nucleinici, metacromazia, spectropolarimetria, fluorimetria, interacţiuni coloranţi-enzime, efectul fotodinamic şi implicaţiile biologice şi terapeutice.

Modelarea bioproceselor şi aspectele bioenergetice ca transferul energiei şi al electronilor în biosisteme şi particularităţile termodinamice formează subiectul celui de-al patrulea, respectiv al cincilea capitol.

Capitolul al şaselea are ca subiect sistemele cromogene şi biogeneza. Sînt discutate aspectele legate de condiţiile structurale energetice în modelarea biogenezei cu referiri la ipotezele asupra evoluţiei chimice a lumii vii de la ipoteza Oparin-Haldane pînă la ipoteza rece elaborată de academicianul Cristofor I. Simionescu şi colaboratori. În continuare, se discută despre sistemele cromogene şi biogeneza, interacţiuni moleculare şi interacţiuni moleculare-implicaţii biologice, şi interacţiunile moleculare şi biostructurale.

În capitolul al şaptelea, sînt descrise aspectele fotobiologice legate de acţiunea luminii asupra proteinelor şi membranelor biologice, lezarea acizilor nucleinici şi procesele respiratorii, particularităţile iradierii sistemelor celulare, efectul radiaţiilor laser şi implicaţiile terapeutice.

În ultimul capitol, se insistă asupra aplicaţiilor practice ale porfirinelor în tehnologii neconvenţionale în calitate de catalizatori în procesele chimice, electrochimice şi fotochimice. Se fac referiri la semiconductori şi fotosemiconductori, la materialele electrocrome, la materii colorante, la îmbogăţirea radioizotopilor şi ca reactivi analitici şi în aplicaţiile medicale.

Lucrarea, prima de acest gen în literatura de specialitate din ţara noastră şi puţinele apărute pe plan mondial, prin aspecte teoretice şi aplicaţii practice, se adresează unui cerc larg de specialişti din domeniul chimiei şi biotehnologiei, care doresc să vină în contact cu unele aspecte fundamentale ale bioenergeticii coloranţilor.

C. A. COCIAŞU

VICTORIA TOMESCU
CONSTANTIN ANDREI

Polietilenă reticulată
II. Izolator pentru conductorii electrici

C.Z.: 678.742.2:621.3.048

Lucrarea prezintă o trecere în revistă a informațiilor de literatură cu privire la procedeele de reticulare a polietilenei pe conductorii electrici. Se prezintă fenomenul de arborescență electrică, arborescență apoasă, principalele mecanisme propuse pentru explicarea arborescenței apoase și recomandările pentru diminuarea sau inhibarea fenomenului de arborescență.

The paper presents a review of the literature data regarding the method of polyethylene cross-linking on electric conductors. The electric arborescence phenomenon, the aqueous arborescence, and the main mechanism proposed for the explanation of the aqueous arborescence are presented. Recommendations for the inhibition of the arborescence phenomenon are given.

В работе представлен обзор литературных информаций по методам сшивания полиэтилена на электрических проводниках. Представлены явления электрической и водной арборесценции, основные механизмы, предложение для объяснения водной арборесценции, а также меры, предлагаемые для уменьшения или подавления феномена арборесценции.

Polietilena reticulată (PER), datorită proprietăților superioare pe care le are în comparație cu polietilena nereticulată, își găsește un cîmp mai larg de utilizări. Astfel, din polietilena reticulabilă se pot obține prelucrate sub formă de filme, folii și tuburi termocontractibile reticulate cu utilizări în diverse domenii de activitate (electronică, electrotehnică, automobile, ambalaje). Conductele din polietilenă reticulată rezistă la apă caldă sub presiune la temperatură de 90—100°C.

O destinație specială a polietilenei reticulate o constituie izolația pentru conductorii electrici de joasă, medie și înaltă tensiune. Un cablu izolat cu polietilenă reticulată poate fi exploatat pînă la 90°C, iar în caz de scurtcircuit, izolația rezistă timp scurt chiar la temperaturi de 230°C.

Datorită faptului că PER are o rezistență bună la degradarea termooxidativă și la degradarea la radiații γ, este recomandată pentru conductorii electrici destinați centralelor nuclearo-electrice.

În prima parte a lucrării [1] au fost prezentate posibilitățile de obținere a PER în prezența peroxizilor organici și principalele proprietăți ale acesteia. În această parte a lucrării se prezintă utilizarea PER ca izolator pentru conductorii electrici, fenomenul de arborescență („treeing") din izolație și mijloace de înlăturarea lui.

Ing. VICTORIA TOMESCU și dr. ing. CONSTANTIN ANDREI, ICECHIM — București. Secția de Cercetare — Brazi.

I. Procedee de reticulare a polietilenei pe conductorii electrici

Structura unui conductor electric de înaltă tensiune, al cărui strat izolator este constituit din PER, este prezentată în figura 1.

Depunerea stratului izolator din PER pe conductorul electric implică mai multe etape [2]:

— obținerea polietilenei reticulabile — compound omogen format din polietilenă, antioxidant, inițiator și coagent de reticulare;

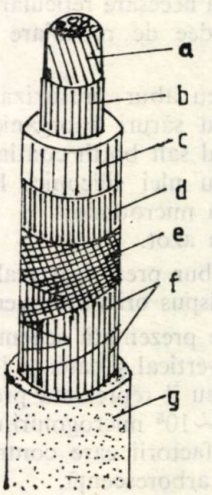


Fig. 1. Conductor electric de înaltă tensiune, al cărui strat izolator este constituit din polietilenă reticulată (PER): *a* — conductor (cupru sau aluminiu); *b* — strat semiconductiv; *c* — strat izolator (PER); *d* — strat semiconductiv; *e* — strat conductiv; *f* — strat de ecranare (cupru); *g* — manta exterioară (PVC).

— extruderea compoundului pe conductor;
— reticularea propriu-zisă.

Obţinerea compoundului reticulabil omogen se realizează pe amestecătoare de diferite tipuri (valţuri, malaxoare, extrudere), acordîndu-se o deosebită atenţie temperaturii de amestecare ($\leqslant 120-135°C$), care este în funcţie de natura peroxidului organic [2, 3]. Granularea compoundului reticulabil se realizează pe extrudere cu forme constructive specifice pentru şnec, duză şi geometria capului de extrudere [4]. Raportul dintre lungimea şi diametrul şnecului (L/D) este cuprins între 10 şi 25, iar raportul de compresiune între 1 şi 3,5, rolul forfecării fiind foarte important în obţinerea polietilenei reticulabile [5, 6].

În cazul utilizării peroxizilor organici lichizi ca iniţiatori de reticulare se exclude omogenizarea compoundului reticulabil, peroxidul fiind dozat direct în pîlnia de alimentare a extruderului sau într-una din zonele extruderului, exceptînd prima zonă [7]. În figura 2 se prezintă schema extruderii polietilenei pe conductor în cazul utilizării peroxizilor organici lichizi ca iniţiatori de reticulare.

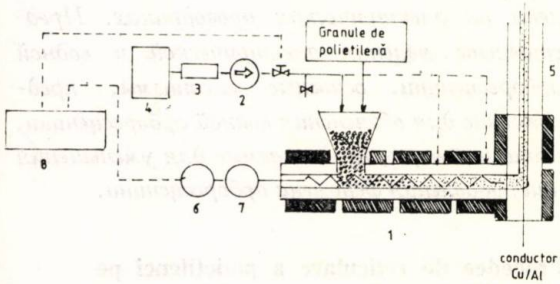


Fig. 2. Schema extruderului folosit pentru peroxizii organici lichizi ca iniţiatori de reticulare;

1 — extruder; *2* — pompă; *3* — filtru; *4* — vas cu peroxid; *5* — instalaţia de reticulare; *6* — motor; *7* — dispozitiv de angrenare; *8* — vas de control.

Reticularea polietilenei pe conductor are loc la temperaturi ridicate (160—200°C), un rol important fiind atribuit transferului termic şi timpului de reticulare. În funcţie de mijloacele utilizate pentru realizarea temperaturii necesare reticulării, au fost definite mai multe procedee de reticulare a polietilenei pe conductor:

— procedeul cu abur presurizat (12—20 atm);
— procedeul cu săruri anorganice, FSCV (Furukawa's pressurized salt botth continuous vulcanizer);
— procedeul cu ulei siliconic, FZCV;
— procedeul cu microunde;
— procedeul cu azot.

Procedeul cu abur presurizat realizează reticularea într-un „tunel" dispus orizontal, vertical sau catenar.

În figura 3 este prezentată schema extruderului de reticulare dispus vertical şi catenar [4]. Un dezavantaj al acestui procedeu îl reprezintă prezenţa microgolurilor în izolaţia ($\sim 10^5$ microgoluri/mm^3) care constituie unul dintre factorii care contribuie la apariţia fenomenului de arborescenţă.

Procedeul FSCV utilizează ca mediu de încălzire un amestec eutectic de săruri anorganice. Amestecul eutectic cu compoziţia 53% azotat de potasiu, 40% azotit de sodiu şi 7% azotat de sodiu are punctul de

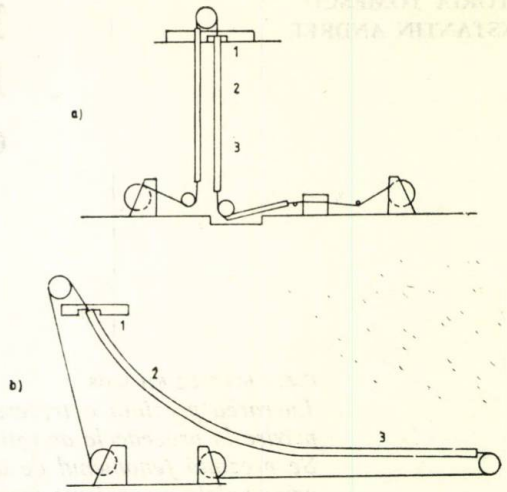


Fig. 3. Schema extruderului de reticulare dispus vertical (*a*) şi catenar (*b*):

1 — extruder; *2* — zona de reticulare; *3* — zona de răcire.

topire de 145—150°C şi o stabilitate termică pînă la 540°C. Coeficientul de transfer termic al acestui amestec este de 20—30 de ori mai mare, comparativ cu al azotului.

În figura 4 este prezentată schema extruderului de reticulare conform procedeului FSCV.

Acest procedeu, dezvoltat din 1977 de firma japoneză Furukawa Electrical Co. [8, 9], prezintă mai multe avantaje: rigiditatea dielectrică în curent alternativ şi la impuls a PER este de 10—30% mai mare; concentraţia microgolurilor este de $\sim 10/mm^3$; nu prezintă fenomenul de „water treeing" după şase luni de testare la 70°C şi 15 kV; suprafaţa cablului este netedă. Cu toate aceste avantaje, datorită diferenţei dintre densitatea amestecului eutectic (1,9 g/cm^3) şi a polietilenei (0,9 g/cm^3), apare fenomenul de plutire, ceea ce presupune o atenţie deosebită în timpul fabricaţiei.

O variantă a acestui procedeu a fost dezvoltată din 1973 şi de Officine Termomeccaniche Carello (Italia) [10].

Procedeul FZCV, dezvoltat de Fujikura Cable Work, Ltd., utilizează uleiul siliconic ca mediu de încălzire şi mediu de răcire [11, 12]. În figura 5, este prezentată schema extruderului de reticulare conform procedeului FZCV.

Acest procedeu prezintă aceleaşi avantaje ca şi procedeul FSCV, în plus se elimină fenomenul de plutire menţionat. Procedeul este cunoscut ca pro-

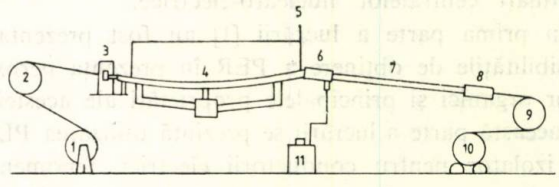


Fig. 4. Schema extruderului de reticulare conform procedeului FSCV:

1 — amortizor; *2* — tambur; *3* — extruder; *4* — zona de reticulare; *5* — gaz inert; *6* — zona de spălare; *7* — zona de răcire; *8* — dispozitiv de etanşare; *9* — tambur; *10* — rola pentru înfăşurare; *11* — vas pentru recuperare săruri.

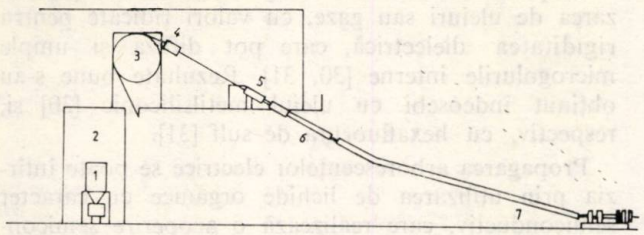


Fig. 5. Schema extruderului de reticulare conform procedeului FZCV.

1 — container; *2* — cameră clasa 1000; *3* — tambur; *4* — preîncălzirea conductorului; *5* — extruder; *6* — zona de reticulare; *7* — zona de răcire.

cedeu uscat de reticulare fiind utilizat în special la obținerea conductorilor de tensiune înaltă și foarte înaltă (66—275 kV).

Utilizarea energiei microundelor pentru reticularea polietilenei a fost propusă de M e n g e s și colab. [13—15]. Procedeul este indicat, îndeosebi, în cazul uzilitării *terț*-butilperbenzoatului ca inițiator de reticulare. În figura 6 este prezentată schema extruderului recomandat în cazul utilizării energiei microundelor.

Printre avantajele obținute cu acest procedeu, se menționează: realizarea unui transfer termic eficient datorat conținutului ridicat în energie al microundelor; consumul de energie este cu 10% mai mic comparativ cu procedeul de reticulare care utilizează aburul;

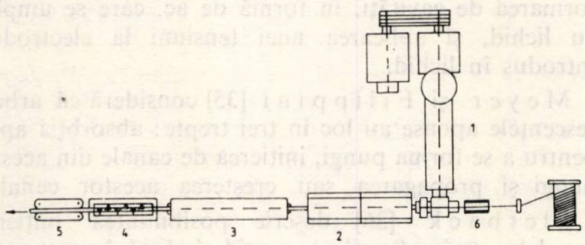


Fig. 6. Schema extruderului recomandat în cazul utilizării microundelor:

1 — extruder; *2* — instalație pentru microunde (UHF); *3* — zona de temperatură; *4* — zona de răcire; *5* — dispozitiv de evacuare; *6* — preîncălzirea conductorului.

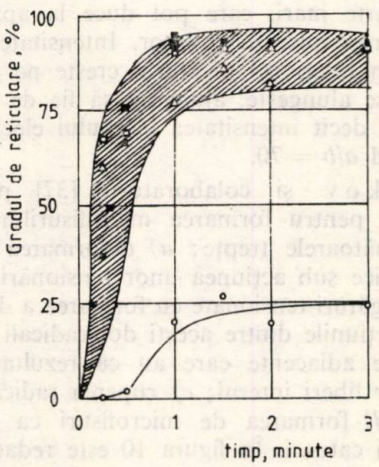


Fig. 7. Gradul de reticulare în funcție de timp și de conținutul în peroxid:

O — 1% perbenzoat de *terț*-butil; Δ — 2% perbenzoat de *terț*-butil; □ — 3% perbenzoat de *terț*-butil; ● — 4% perbenzoat de *terț*-butil; ▲ — 5% perbenzoat de *terț*-butil

proprietățile electrice, îndeosebi tangenta unghiului de pierderi dielectrice, nu sînt influențate de polaritatea peroxidului.

În figura 7 este prezentată viteza de reticulare în funcție de concentrația peroxidului și timpul de încălzire în prezența microundelor.

Procedeul de reticulare în azot ca mediu de reticulare [15] este prezentat schematic în figura 8 [16].

Avantajele obținute cu acest procedeu sînt comparabile cu cele obținute cu procedeele FSCV și FZCV.

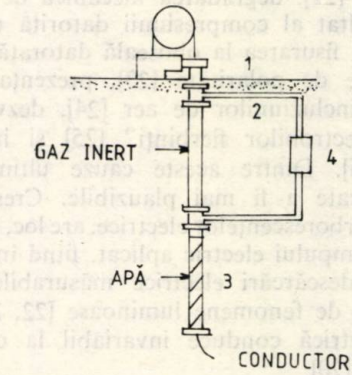


Fig. 8. Schema extruderului utilizat în cazul folosirii azotului ca mediu de încălzire:

1 — extruder; *2* — zona de reticulare; *3* — zona de răcire; *4* — schimbător de căldură.

II. Fenomenul de arborescență

Fenomenul de arborescență („treeing") este un fenomen de predegradare electrică, numele fiind datorat aspectului său de tip arbore [17]. Acest fenomen are loc și progresează încet în prezența descărcărilor periodice parțiale sau poate avea loc în prezența umezelii, fără a fi necesare descărcări parțiale. El poate avea loc rapid și ca rezultat al unei tensiuni de impuls [17].

Primele lucrări privind fenomenul „treeing" sînt menționate încă din anul 1912, pentru sistemele de izolație hîrtie/ulei, iar un sumar modest al literaturii privind fenomenul studiat la polietilenă a fost prezentat în 1972 de S p u r r și E i c h h o r n [18]. Sînt cunoscute două tipuri de arborescență: arborescență electrică („electrical treeing") și arborescență apoasă („water treeing") sau arborescență electrochimică („electrochemical treeing").

1. *Arborescența electrică*

Acest fenomen este inițiat în punctele cu tensiuni electrice mari, cauzate de prezența diferitelor defecte în cablu: microgoluri, contaminări și rugozitatea suprafețelor straturilor de izolație sau de la interfața electrod/izolator; dintre aceste defecte se consideră că ultimul are o contribuție mai mare [17]. Privite la un microscop optic, arborescențele electrice apar sub formă de canale fine, săpate, ramificate, interconectate, al căror diametru poate varia de la cîțiva microni la cîteva zeci de microni.

Metoda clasică universală utilizată în laborator pentru studiul acestui fenomen constă în aplicarea unei tensiuni electrice între un electrod sub formă

de ac introdus în materialul studiat şi un electrod plan în contact cu materialul. Dacă încercările se efectuează pe cablu, cel de-al doilea electrod îl constituie conductorul cablului.

În metoda descrisă de M c M a h o n şi P e r k i n s [19] tensiunea se aplică între doi electrozi sub formă de ac (fig. 9).

Arborescenţa electrică cuprinde trei faze distincte: faza de iniţiere, faza de creştere sau propagare şi faza de rupere sau distrugere [20]. Faza de iniţiere s-ar datora mai multor cauze, dintre care se pot menţiona: creşterea temperaturii datorită încălzirii dielectricului [21], degradarea mecanică de tip Maxwell ca rezultat al compresiunii datorită tensiunilor electrice [22], fisurarea la oboseală datorată schimbărilor repetate de polaritate [23], prezenţa golurilor mici sau a incluziunilor de aer [24], dezvoltarea şi acţiunea „electronilor fierbinţi" [25] şi injecţia de electroni [26]. Dintre aceste cauze ultimele două sînt considerate a fi mai plauzibile. Creşterea sau propagarea arborescenţelor electrice, are loc, în general, în direcţia cîmpului electric aplicat, fiind întotdeauna însoţită de descărcări electrice măsurabile, precum şi de o serie de fenomene luminoase [22, 27]. Arborescenţa electrică conduce invariabil la distrugerea materialului [20].

Tensiunea specifică pentru fenomenul de arborescenţă electrică estimează rezistenţa materialului la iniţierea acestui fenomen, în timp ce durata de viaţă la tensiune estimează rezistenţa materialului la propagarea arborescenţelor electrice [27].

Pentru a elimina fenomenul de arborescenţă electrică, în literatură se recomandă utilizarea aditivilor denumiţi stabilizatori de voltaj, a căror eficienţă se estimează în funcţie de valoarea potenţialului de ionizare. În general, aceşti aditivi sînt hidrocarburi aromatice substituite, dintre care o eficienţă deosebită o are antracenul [28].

Trebuie menţionat faptul că prezenţa produselor de descompunere a peroxidului de dicumil, îndeosebi a acetofenonei şi a metilfenil carbinolului, conferă polietilenei reticulate o rezistenţă temporară la arborescenţă [29].

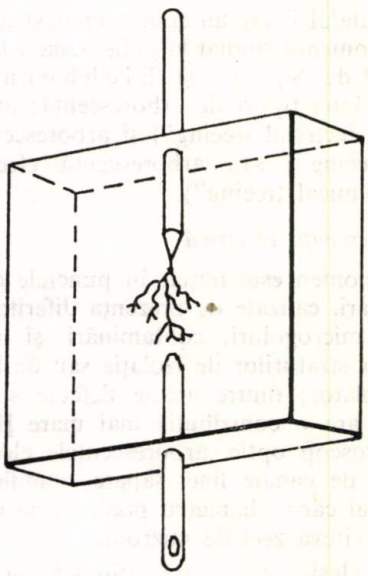


Fig. 9. Configuraţia specimenului conform testului cu „dublu ac".

Drept stabilizatori de voltaj se recomandă şi utilizarea de uleiuri sau gaze, cu valori ridicate pentru rigiditatea dielectrică, care pot difuza şi umple microgolurile interne [30, 31]. Rezultate bune s-au obţinut îndeosebi cu uleiul metilsiliconic [30] şi, respectiv, cu hexafluorura de sulf [31].

Propagarea arborescenţelor electrice se poate întîrzia prin utilizarea de lichide organice cu caracter semiconductiv, care realizează o acoperire semiconductivă, diminuînd astfel gradientul de tensiune din microgoluri [32].

2. *Arborescenţa apoasă*

Arborescenţele apoase sau arborescenţele electrochimice sînt difuze, temporare, neramificate, avînd forma unui ansamblu de microcavităţi, neinterconectate, care conţin o mare cantitate de apă [33]. Cauzele care contribuie la apariţia acestui fenomen sînt aceleaşi cu cele menţionate anterior pentru arborescenţele electrice, fiind necesară existenţa simultană a apei şi a cîmpului electric.

Degradarea cauzată de prezenţa arborescenţelor apoase se manifestă prin înrăutăţirea caracteristicilor dielectrice, îndeosebi a rigidităţii dielectrice [34]. O diferenţă importantă faţă de arborescenţa electrică constă în absenţa descărcărilor parţiale.

Metoda utilizată în laborator pentru studiul acestui fenomen se bazează pe simularea defectelor prin formarea de cavităţi, în formă de ac, care se umplu cu lichid, şi aplicarea unei tensiuni la electrodul introdus în lichid.

M e y e r şi F i l i p p i n i [35] consideră că arborescenţele apoase au loc în trei trepte: absorbţia apei pentru a se forma pungi, iniţierea de canale din aceste pungi şi propagarea sau creşterea acestor canale.

S l e t b a c k [36] descrie posibilitatea iniţierii canalelor (microfisurilor) considerînd că în prezenţa cîmpului electric o picătură microscopică de apă, din izolator, are forma unui elipsoid cu semiaxele *a* şi *b*. Presiunea la vîrfurile picăturii creşte foarte mult, pe măsură ce picătura se alungeşte, ajungînd la valori foarte mari, care pot duce la apariţia unor fisuri microscopice în izolator. Intensitatea cîmpului electric, în interiorul picăturii, creşte pe măsură ce picătura se alungeşte, ajungînd să fie de 100 de ori mai mare decît intensitatea cîmpului electric în izolator, cînd $a/b = 70$.

Z h u r k o v şi colaboratorii [37] propun un mecanism pentru formarea microfisurilor, care implică următoarele trepte: *a)* deformarea legăturilor interatomice sub acţiunea unor tensionări şi ruperea acestor legături tensionate cu formarea a doi radicali; *b)* interacţiunile dintre aceşti doi radicali cu macromoleculele adiacente care au ca rezultat formarea radicalilor liberi interni; *c)* ruperea radicalilor liberi interni; *d)* formarea de microfisuri ca rezultat al degradării catenei. În figura 10 este redat schematic acest mecanism.

Macroradicalii au fost detectaţi prin rezonanţă electronică de spin (RES), în timp ce microfisurile prin difuziunea cu raze X la unghiuri mici.

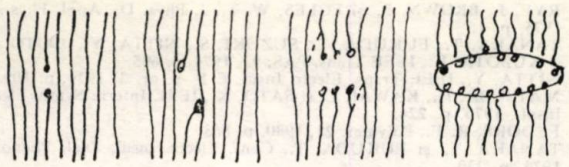


Fig. 10. Mecanismul formării microfisurilor:
a — ruperea legăturii chimice şi formarea a doi radicali; *b* — interacţiunea celor doi radicali cu macromoleculele adiacente şi formarea de radicali liberi interni; *c* — ruperea radicalilor liberi interni şi formarea de grupe stabile şi radicali terminali; *d* — formarea microfisurilor datorită degradării catenei.

Pentru explicarea propagării arborescenţei apoase au fost propuse unele mecanisme, care în prezent sînt încă discutabile. Sînt menţionate trei mecanisme care pot acţiona simultan sau individual: chimic; electrotermic şi mecanic [38].

a. Mecanismul chimic

Miyashita şi Inhove [39], care au pus pentru prima dată în evidenţă (1967) arborescenţa apoasă, au presupus că are loc o degradare oxidativă a polietilenei imersată în soluţii apoase de clorură de sodiu, degradare care promovează formarea microcavităţilor.

Alt mecanism propus de Tanaka şi colaboratorii [40] şi Nitta şi colaboratorii [41] se bazează pe teoria descărcărilor interne, care presupune descompunerea apei în hidrogen şi oxigen, gaze care se concentrează în cavităţi şi sub influenţa cîmpului electric sînt supuse descărcărilor parţiale.

Matsuba şi colaboratorii [42] presupun că diferenţa dintre potenţialul chimic al apei din microgoluri şi al apei din exteriorul acestor microgoluri generează o presiune care cauzează apariţia fisurilor în material.

Fedors [43] consideră că presiunea osmotică rezultată din absorbţia şi dizolvarea în apă a incluziunilor prezente în izolaţie poate conduce la formarea a numeroase canale, asemănătoare cu arborescenţele.

b. Mecanismul electrotermic

Tanaka şi colaboratorii [44] consideră că apa din microgoluri este expandată termic datorită încălzirii selective a apei din regiunile cu cîmp electric puternic, prin dielectroforeză sau încălzire prin efectul Joule. Încălzirea prin efectul Joule poate duce la mai multe consecinţe: vaporizarea apei, creşterea presiunii şi apariţia unor fisuri, dilatarea apei şi apariţia unor fisuri, fuziunea şi degradarea termică locală.

Aukland şi Cooper [45] au stabilit că arborescenţa apoasă este proporţională cu tensiunea aplicată, şi nu cu pătratul acesteia, aşa cum era necesar pentru dielectroforeză.

De asemenea, Franka şi colaboratorii [44] stabilesc că arborescenţa apoasă se propagă cu viteză mai mică în curent continuu, faţă de curentul alternativ, fiind dependentă de polaritatea cîmpului, fapt în contradicţie cu fenomenul de dielectroforeză.

Meyer şi Filippini [35] apreciază că arborescenţa apoasă este un fenomen de fisurare de origină electrică datorat descreşterii tensiunii superficiale de la interfaţa polietilenă/apă.

c. Mecanismul mecanic

Acest mecanism presupune că tensionarea mecanică internă apărută sub influenţa lichidului din microgoluri creează degradări locale, care duc la străpungerea cablului. Procesul are loc rapid, dacă această tensiune internă este mai mare decît rezistenţa mecanică a izolantului.

Experimentările efectuate în laborator au stabilit dependenţa arborescenţei apoase de timp, de valoarea cîmpului electric, de tipul şi concentraţia electrolitului, de *p*H-ul soluţiei de electrolit şi de frecvenţă [47, 48].

Trebuie menţionat faptul că prin metoda descrisă în 1974 de Matsubara şi Yamanouchi [49] arborescenţele apoase în timpul creşterii lor sînt permanent colorate, ceea ce permite să fie observate şi studiate la microscop.

O metodă nouă utilizată pentru măsurarea arborescenţei apoase se bazează pe analiza cu neutroni activaţi, analiză a cărei acurateţă de $1/10^{10}$ permite măsurarea concentraţiei impurităţilor (săruri dizolvate) prezente în regiunea cu arborescenţă [50]. Metoda este deosebit de utilă în evaluarea materialelor cu privire la fenomenul de arborescenţă.

Dacă o arborescenţă apoasă este suficient de dezvoltată sau în cazul unei supratensionări se poate transforma în arborescenţă electrică aceasta poate duce la străpungerea conductorului [20, 51]. Este posibil, de asemenea, ca arborescenţa apoasă să se formeze la extremitatea unei arborescenţe electrice [20].

Pentru diminuarea fenomenului de arborescenţă apoasă, în literatura de specialitate se recomandă utilizarea alcoolilor cu structura: $RCH_2CH(R')CH_2OH$, în care R şi R' sînt radicali alchil, sau a compuşilor cu structura: $O=P[X(CH_2CHR'YR'')_n]_3$, în care $Y=O$, S sau NR'', (R''' = H sau alchil), $n=1-2$; $X=Y$ sau R'; R'' = H, cicloalchil, cicloalchenil sau fenil [52, 53], cît şi a altor aditivi de tip siloxan: $RO[C_6H_5(CH_3)SiO]_xR$ în care $R=H, CH_3O, CH_3C=O$ şi $x=2-36$ [54].

Cu toate cercetările efectuate pînă în prezent se apreciază că mecanismul fenomenului de arborescenţă nu este pe deplin elucidat.

Bibliografie

1. TOMESCU, V. şi ANDREI, C., Rev. Chim., (Bucureşti), **38**, nr. 12, 1987, p. 1 096.
2. ARNAUD, P., Offic. Plastiques Caoutchouc, **16**, nr. 5, 1969, p. 361.
3. WUNSCH, K. şi KOHLMANN, G., Plaste Kautschuk, **13**, nr. 5, 1966, p. 258.
4. BENNING, C. J., SPE J., **21**, nr. 9, 1965, p. 1 083.
5. MILTZ, J., J. Appl. Polym. Sci. **12**, nr. 5, 1968, p. 1 031.
6. ROBERTS, S. E. şi VERNE, S., Plastics Rubber Processing Applications, **4**, nr. 2, 1984, p. 135.
7. ANDREI, C. şi TOMESCU, V., Brevet R.S.R., nr. 89234, 1985.
8. UESUGI, K., FUKUDA, T. şi KIMURA, H., Tech. Pap. Reg. Tech. Conf. Soc. Plasts Eng., 1979, p. 43.
9. TERAMURA, S., KUHARA, T., NAKAO, T. şi TOMIOKA, S., Wiere, J. **12**, nr. 7, 1979, p. 72.
10. SMART, G., si MECH, M.I.E., Wiere J., **11**, nr. 5, 1978, p. 53.
11. TAKAOKA, M., SEKI, M., OSHIMA, H., şI HASEGAWA, M., Wiere, J., nr. 3 1980, p. 64.
12. OSHIMA, H., ONO, M., IWATA, M., TAKEHANA, H., KOJIMA, T. şi KATAOKA, K. Fujikura Tech. Rev. 1979, p. 11.
13. BEISS, K. şi MENGES, G., Proc. Eur. Reg. Tech. Conf. Plast. Process, 2 nd, 1980, p. 19.
14. MENGES, G. şi STRAUCH, T., Plastverarbeiter, **36**, nr. 5, 1985, p. 126.
15. MENGES, G., KIRCHER, K. şi FRANZKOCH, B., Kunststoffe, **70**, nr. 1, 1980, p. 45.
16. MITZUKAMI, T., TAKAHASHI, K., IKEDA, C., KATO, N. şi YODA, B., IEEE Trans PAS, **94**, nr. 2, 1975, p. 467.
17. EICHHORN, R. M., IEEE Trans Electr. Insul. E 1—12, nr. 1, 1977, p. 2.

18. SPURR, O. K., şi EICHHORN, R. M., Kabelitems, nr. 145, 1972.
19. MCMAHON E. J. şi PERKINS J. R., Trans AIEE (PAS), 83, 1964. p. 1 253.
20. FILIPPINI, J. C., KOC, J. Y. şi POGGI, Y. Jicable'84 Intern Conf. Polym Power Cable, France, 1984.
21. NOTO, F. şi YOSHIMURA, N., Ann. Rep. Conf. Electr. Insul. Dielectr. Phenom. 1974, p. 207.
22. LAURENT, C. şi MAYOU, C., IEEE Trans. Electr. Insul. EI-15, 1980, p. 33.
23. YODA, B., şi SEKII, Y., IEEE Trans PAS 90, nov/dec 1971 p. 2 682.
24. RÖHL, P. şi NISSEN, K. W., Ann. Rep. Conf. Electr. Insul. Dielectr. Phenom., 1979, p. 520.
25. BÖTTGER, O. şi PATSCH, R., Physics in Technology, 1975, p. 157.
26. ASHCRAFT, A. C., EICHHORN, R. M. şi SHAW, R. G., IEEE Conf. Rec. Intern. Symp. Electr. Insul., 1976, p. 213.
27. DENSLEY, R. J., IEEE Trans. Electr. Insul. E 1—14, nr. 3, 1979, p. 148.
28. ASHCRAFT, A. C., şi EICHHORN, R. M., şi SHAW R. G., IEEE Intern. Symp. Electr. Insul. Kabeliteues nr. 151 1976.
29. WAGNER, H., WARTUSCH, J., IEEE Trans. Electr. Insul., E 1—12, nr. 6, 1977, p. 395.
30. HAYAMI, T., IEEE Trans. PAS, 88, nr. 6. 1969, p. 897.
31. KOJIMA, T., HANAI, M., YAGI, K., OKUSA, K., AIHARA, M. şi HAGA, K., IEEE, 1973, p. 579.
32. FUJIKI, S., FURUSAWA, H., KUHARA, T. şi MATSUBA, H., IEEE (PES) Trans. Paper. 71 TP 195-PWP, 1971.
33. MEYER, C. T. IEEE Trans. Electr. Insul., E 1—18, 1983, p. 28.
34. TANAKA, T., FUKUDA, T., SUZUKI, S. şi NITTA, Y., IEEE Trans. PAS, 93, nr. 2, 1974, p. 693.
35. MEYER, C. T., şi FILIPINI, J. C., Polymer 20, 1979, p. 1 186.
36. SLETBACK, J., IEEE Trans. PAS, 98, nr. 4, 1979, p. 1 358.
37. ZHURKOV, S. N., ZAKREVSKYI, V. A., KORSUKOV, V. E. şi KUKSENKO, V. S., J. Polym. Sci., A-2, 10, 1972, p. 1 509.
38. NUNES, S. L. şi SHAW, M. T., IEEE Trans. Electr. Insul., E 1—15, nr. 6, 1980, p. 437.
39. RYE, J., BROWN, P. şi ECLES, W. T., J. Phys. D., Appl. Phys., 8, 1975, p. 1.
40. TANAKA, T., FUKUDA, T., SUZUKI, S., NITTA, Y., GOTO, H. şi KUBOTA, K., IEEE Trans. PAS, 93, 1974, p. 695.
41. NITTA, Y., IEEE Trans. Electr. Insul, E 1—9, nr. 3, 1974, p. 109.
42. MATSUBA, H., KAWAI, E. şi SATO, K., IEEE Intern. Symp. Electr. Insul., 1976, p. 224.
43. FEDORS, R. F., Polymer, 21, 1980, p. 863.
44. TANAKA, T. şi FUKUDA, T., Conf. Electr. Insul. Diel. Phenom., 1974, p. 239.
45. AUKLAND, D. W. şi COOPER, R., IEE Proceedings, 122, nr. 8, 1975, p. 860.
46. FRANKE, E. A. şi CZEKAJ, E., Conf. Electr. Insul. Dielectr. Phenom. 1975, p. 287.
47. ASHCRAFT, A., C., World Electrotechnical Congress, Moscova, U.S.S.R. 1977.
48. KOO, J. Y. şi FILIPPINI, J. C., IEEE Trans. Electr. Insul., E 1—19, nr. 3, 1984, p. 217.
49. ASHCRAFT, A. C. şi EICHHORN, R. M., IEEE Trans. Electr. Insul., E., 1—13, nr. 3, 1978, p. 198.
50. CRICHTON, B. H., GIVEN, M. J., BANFORD, H. M., şi FARISH, O., Jicable'84 Intern. Condf. Polym., Power Cable, 1984, France .
51. HEUMANN, H. şi PATSCH, R., IEEE Trans. Electr. Insul., E 1—14, nr. 4, 1979, p. 200.
52. TIMOTHY, J., şi DENNIS, S. B., Brevet S.U.A., nr. 4535116, 1983; PW 1986, 19 T, 8T 33II.
53. BARLOW, A., şi MARINGER, M. F., Brevet S.U.A., nr. 4536530, 1984, PW 1986, 19T, 15T7II.
54. VINCENT, G. A., Brevet S.U.A., nr. 4608306, 1984; PW 1987, 19T, 9T364II.

Intrat în redacţie: 18,IV.1988

recenzii

V. N. ROMANENKO, A. G. ORLOV, G. V. NIKITINA, Kniga dlea nacinaiuşcego issledovatelea himika. **Cartea cercetătorului chimist începător.** Ed. Himiia, Leningrad, 1987, 280 pag.

Ştiinţa contemporană se afirmă tot mai pregnant ca o forţă de producţie şi în sfera activităţii ştiinţifice este implicat un număr tot mai mare de specialişti. În diviziunea muncii, activitatea de cercetător reprezintă un segment clar definit în cadrul ansamblului de activităţi ce concură la progresul material şi spiritual al întregii societăţi şi poate fi considerată ca o formă de activitate profesională net individualizată, deşi elemente specifice activităţii de cercetare se întîlnesc în multe alte activităţi şi, desigur, în activitatea inventatorilor şi inovatorilor.

Cunoaşterea tehnicilor de lucru, a principiilor de abordare a unei cercetări, de prelucrare matematică a rezultatelor şi altele, pot contribui la formarea cercetătorilor, dar nimeni nu se încumetă să spună că ar putea da lecţii despre „cum se cercetează". Există cărţi (manuale, îndrumare, ghiduri) consacrate diferitelor aspecte ale muncii de cercetare (construirea de aparatură, prelucrarea datelor experimentale etc.) tinzînd uneori la virtuozitate. Cartea de faţă însă este interesantă prin faptul că adună între aceleaşi coperţi, permiţînd o apreciere a ponderii lor, diferite aspecte ale muncii de cercetare. Subiectul fiecăruia din cele douăsprezece capitole ale cărţii ar putea fi dezvoltat la nivelul unei cărţi de sine stătătoare, dar concentrarea principalelor idei la volumul unui capitol poate fi considerat şi ca un avantaj. Astfel, capitolul 1 se ocupă de aspectele organizatorice ale muncii de cercetare începînd cu alegerea obiectului cercetării, trecînd apoi la modurile de evaluare prealabilă a posibilităţilor şi oportunităţii efectuării cercetării, la modul de pregătire a experimentului tehnologic şi la aspectele legate de producţie, care trebuie avute în vedere încă înainte de începerea experimentelor. Aspectele tehnice ale muncii de cercetare sînt grupate în al doilea capitol începînd chiar cu modul de consemnare a măsurătorilor în caietul de lucru şi de verificare a experimentului, prezentînd apoi posibilităţile de creştere a eficienţei muncii experimentale, de utilizare a factorilor de scară dar şi a elementelor standardizate de aparatură şi echipamente.

Capitolul al 3-lea se ocupă, pe scurt, de modul de prelucrare statistică a datelor experimentale, continuînd în capitolul al 4-lea cu modul de evaluare a adecvării rezultatelor experimentale obţinute. În strînsă legătură cu acestea sînt capitolele 6 şi 7, care tratează metodele statistice de planificare a experimentului, respectiv, analiza de corelaţie. În acelaşi domeniu, al prelucrării rezultatelor experienţei, se înscrie tematica celui de-al 5-lea capitol, în care se discută modul de prezentare a rezultatelor cu ajutorul modelelor matematice (analiza de regresie, analiza de dispersie, reprezentări după ecuaţii care nu implică obligatoriu utilizarea unui calculator). Modul de asigurare a bazei materiale pentru partea experimentală (proiectarea sistemelor de măsură, utilitatea introducerii microprocesoarelor, automatizarea sistemelor de cercetare, controlul sistemelor de măsurare) se discută în capitolul al 8-lea. În capitolul următor, sînt grupate problemele legate de prelucrarea practică a rezultatelor: moduri de ordonare a datelor, tehnica de construire a graficelor şi utilizări speciale ale lor, posibilitatea construirii de nomograme. Interesante sînt principiile, formulate foarte succint, pentru obţinerea maximului de informaţie din datele experimentale şi de prelucrare a rezultatelor „stranii" (prin nivelare sau prin detectarea erorii), încheind cu prezentarea utilizării calculatoarelor programabile.

Elaborarea manuscriselor pentru articole şi comunicări, inclusiv modul adecvat de pregătire a materialelor ilustrative, se discută în capitolul al 10-lea, accentuînd faptul care adesea se pierde din vedere, că alcătuirea unui articol diferă de cea a unei comunicări ce urmează a fi prezentată oral sub forma de poster.

Ultimele două capitole sînt rezervate problemelor de documentare în literatura de specialitate, cuprinzînd informaţii pertinente şi recomandări utile. Cartea se adresează cititorului (inginer) chimist, fapt explicabil dacă se ţine seama că, de-a lungul timpului, volumul mare al datelor experimentale şi al informaţiilor de literatură au stimulat, tocmai în domeniul chimiei, perfecţionarea modurilor de prelucrare a datelor de literatură, al pregătirii şi planificării experimentelor, al prelucrării datelor experimentale. În acelaşi timp, cartea conţine idei, date şi informaţii de utilitate şi pentru alte ramuri ştiinţifice.

Forma concisă, organizarea corespunzătoare a volumului (incluzînd un aparat bibliografic şi un index de subiecte), stilul fluent fac atractivă o carte care era deja interesantă prin tematica abordată.

G. IVAN

DINU ZĂVOIANU
ION CIOCĂZANU
SPIRIDON MOGA-GHEORGHE
CONSTANTIN BORNAZ

Structura și reactivitatea acizilor.

Căldura de combustie și de formare a unor acizi benzilidenmalonici

C.Z.: 541.6:541.24:547.461.3

În vederea stabilirii unor relații între structura și reactivitatea acizilor, se determină căldurile de combustie și de formare a unor acizi alfa-beta-nesaturați derivați de acidul benzilidenmalonic. Se constată că structura moleculară are influență asupra valorilor căldurilor de combustie a acizilor studiați.

In order to establish the relation between the structure and the reactivity of the acids, the formation and combustion heat of some unsaturated alpha-beta-derivatives of the benzilidene malonic acid are determined. The molecular structure influences the values of the combustion heat of the studied acids.

С целью установления зависимости между реакционной способностью и структурой кислот определяют теплоты сгорания и образования некоторых альфа, бета-ненасыщенных кислот, производных бензилиден-малоновой кислоты. При этом констатируют, что молекулярная структура оказывает влияние на значения теплот сгорания изученных кислот.

Într-o serie de note [1—4] s-a studiat comportarea în reacția de hidroliză alcalină a unor serii de nitrili și amide α,β-nesaturate, constatîndu-se influența exercitată de către electronii π asupra valorilor constantelor de viteză și a parametrilor de activare.

Într-o altă serie de note [5—11], s-a constatat influența exercitată de substituenții respingători sau atrăgători de electroni din molecula nitrililor și a amidelor α,β-nesaturate asupra valorilor căldurilor de combustie și de formare.

În continuarea cercetărilor privind relațiile între structura și reactivitatea compușilor organici, în această lucrare sînt prezentate rezultatele obținute prin determinarea căldurilor de combustie și de formare la următorii acizi benzilidenmalonici: acid benzilidenmalonic; acid *o*-nitrobenzilidenmalonic; acid *m*-nitrobenzilidenmalonic; acid *p*-nitrobenzilidenmalonic; acid *o*-clorbenzilidenmalonic; acid *m*-clorbenzilidenmalonic; acid *p*-clorbenzilidenmalonic; acid *p*-dimetilaminobenzilidenmalonic; acid *p*-metoxibenziliden malonic; acid 3,4-dioximetilenbenzilidenmalonic; acid *o*-brombenzilidenmalonic și acid *o*-iodbenzilidenmalonic.

Partea experimentală

Determinarea căldurilor de combustie a fost efectuată într-o bombă calorimetrică adiabatică de tip Gallenkampf CB-110, asigurîndu-se pe toată durata determinării existența unei diferențe de temperatură nule între incinta interioară și cea exterioară a calorimetrului. Sistemul calorimetric este prevăzut cu un termometru cu mercur, gradat la sutime de grad, la care cu ajutorul unui dispozitiv optic auxiliar se poate determina temperatura cu o precizie de 0,002—0,003°C. Inițierea reacției de combustie s-a făcut prin utilizarea unui fir de crom—nichel și a unui fir de bumbac, cu caracteristicile cunoscute [5]. Determinările au fost efectuate în atmosferă de oxigen (25 atm) la temperatura de 298,15 K.

Echivalentul caloric al sistemului a fost stabilit la valoarea de 510,67 cal/°C, prin efectuarea combustiei acidului benzoic [12].

Calcularea căldurii de combustie la volum constant $\Delta cU°$ a fost făcută prin utilizarea relației:

$$\Delta cU° = C\Delta T - Q_1 - Q_2$$

unde:

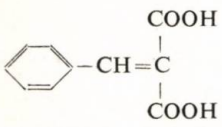
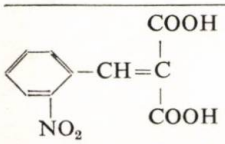
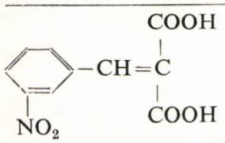
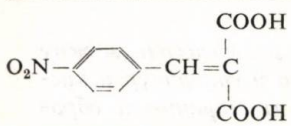
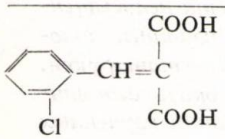
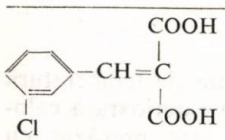
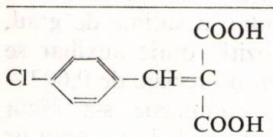
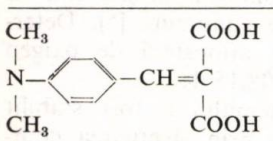
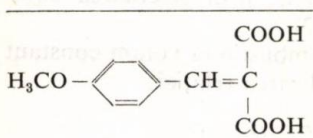
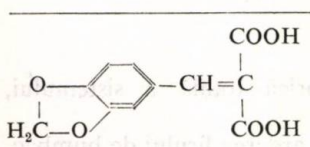
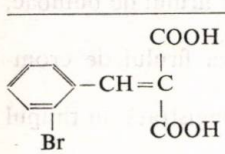
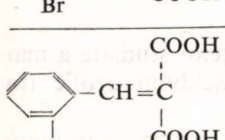
- C este capacitatea calorică totală a sistemului, cal/°C;
- Q_1 — căldura degajată la arderea firului de bumbac, cal;
- Q_2 — căldura degajată la arderea firului de crom-nichel, cal;
- ΔT — variația de temperatură înregistrată în timpul combustiei.

Căldura de combustie a substanțelor studiate a mai fost corectată datorită formării acidului azotic (în cazul substanțelor cu azot) [12].

Căldura de combustie la presiune constantă ($\Delta cH°$) a fost calculată din căldura de combustie

Conf. dr. chim. DINU ZĂVOIANU, dr. chim. ION CIOCĂZANU și dr. ing. CONSTANTIN BORNAZ, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Dr. chim. SPIRIDON MOGA-GHEORGHE, ICECHIM — București. Institutul de Pesticide.

Tabelul 1

Acidul	Formula brută	$-\Delta H_c$, kcal/mol	ΔH_f, kcal/mol
	$C_{10}H_8O_4$	1 042,8	−170,9
	$C_{10}H_7NO_6$	995,4	−184,15
	$C_{10}H_7NO_6$	1 000,0	−179,55
	$C_{10}H_7NO_6$	992,3	−187,22
	$C_{10}H_7ClO_4$	1 005,1	−162,4
	$C_{10}H_7ClO_4$	1 003,4	−164,1
	$C_{10}H_7ClO_4$	998,4	−169,1
	$C_{12}H_{13}NO_4$	1 388,6	−183,95
	$C_{11}H_{10}O_5$	1 166,3	−209,75
	$C_{11}H_8O_6$	1 070,3	−237,45
	$C_{10}H_7BrO_4$	985,6	−168,5
	$C_{10}H_7IO_4$	974,1	−165,1

la volum constant (ΔcU°), avînd în vedere variația stoichiometrică a numărului de moli de gaze participante la reacție.

Căldura de formare a unei substanțe cu formula generală $C_aH_bN_cO_dX_x$ se determină din căldura sa de combustie (ΔcH^0), potrivit legii lui Hess, folosind relația:

$$\Delta fH^0 = -\Delta cH^0 - a\Delta fH^0_{CO_2} - \frac{b-x}{2}\Delta fH^0_{H_2O(l)} - \frac{x}{2}\Delta fH^0_{HX}$$

unde:

$$\Delta fH^0_{CO_2} \qquad \Delta fH^0_{H_2O(l)} \qquad \text{și} \qquad \Delta fH^0_{HX}$$

sînt căldurile de formare cunoscute [13] ale dioxidului de carbon, ale apei și ale acidului halogenat obținut.

Căldurile de combustie și de formare standard ale substanțelor studiate sînt consemnate în tabelul 1.

Discutarea rezultatelor

Din datele din tabelul 1, se observă că o valoare scăzută a căldurii de formare arată că substanța respectivă conține legături puternice, deci are o stabilitate mare. Examinînd aceste date, se observă că introducerea grupării nitro în pozițiile orto și para (poziții în care se manifestă atît — I cît și $-E$) produce o destabilizare a moleculei acidului *o*-nitrobenzilidenmalonic și *p*-nitrobenzilidenmalonic, acești doi acizi avînd o căldură de formare mai mare decît a acidului de referință (acidul benzilidenmalonic). Pentru derivatul care conține substituentul nitro în poziția meta (în care se manifestă numai efectul — I) se constată o căldură de formare mai mică comparativ cu pozițiile orto și para. În cazul derivaților care conțin clor, căldurile de formare sînt mai mici decît pentru termenii cu nitro, probabil, datorită antagonismului dintre efectele — I și $+E$. Pentru acizii care conțin în poziția para substituenți respingători de electroni, substituentul care exercită influența cea mai mare este dimetilamina, apoi metoxi și în sfîrșit 3,4-dioximetilenul, care stabilizează molecula de acid benzilidenmalonic, fapt confirmat de valorile scăzute pentru căldura de formare. O constatare interesantă poate fi făcută în cazul derivaților cu brom și iod în pozițiile orto, termenul cu iod prezentînd o căldură de formare mai mare, datorită faptului că în seria aromatică halogenii acționează în sens invers ca în seria alifatică (efectul $+E$ scade de la brom la iod).

În concluzie și în această lucrare a fost pusă în evidență influența exercitată de efectele electronice ale substituenților asupra stabilității moleculare.

Bibliografie

1. ZĂVOIANU, D., Chemistry Oil and Gas in Romania, **4**, 1969, p. 16.
2. ZĂVOIANU, D. și CAVADIA, E., Rev. Chim. (București), **22**, nr. 2, 1971, p. 129.
3. ZĂVOIANU, D., Anal. Seria St. Naturii Univ. București, **2**, 1971, p. 183.
4. ZĂVOIANU, D. și BORNAZ, C., Rev. Chimie (București), **28**, nr. 6, 1977, p. 518.
5. CIOCĂZANU, I., DOGARU, V. și ZĂVOIANU, D., Rev. Chimie (București), **27**, nr. 1, 1976, p. 4.
6. CIOCĂZANU, I., DOGARU, V. și ZĂVOIANU, D., Rev. Roum. Chim., **22**, 1977, p. 1369.
7. CIOCĂZANU, I., DOGARU, V., BORNAZ, C., MOGA-GHEORGHE, S. și ZĂVOIANU, D., Rev. Chim. (București), **29**, nr. 2, 1978, p. 114.
8. ZĂVOIANU, D. PERIȘANU, S., MOGA-GHEORGHE, S., BORNAZ, C., GĂMAN, V. și RĂDULESCU, A., Rev. Chim. (București), **33**, nr. 5, 1982, p. 432.
9. ZĂVOIANU, D., PERIȘANU, S., MOGA-GHEORGHE, S. și BORNAZ, C., Rev. Chim. (București), **34**, nr. 10, 1983, p. 987.
10. ZĂVOIANU, D., CIOCĂZANU, I., MOGA-GHEORGHE, S., CUZA, O. și BORNAZ, C., Rev. Chim. (București), **36**, nr. 3, 1985, p. 220.
11. ZĂVOIANU, D., CIOCĂZANU, I., MOGA-GHEORGHE, S. și BORNAZ, C., Rev. Chim. (București), **37**, nr. 11, 1986, p. 960.
12. ZĂVOIANU, D., CIOCĂZANU, I., MOGA-GHEORGHE, S. și BORNAZ, C., Rev. Chim. (București), 39, nr. 6, 1988, p. 487
13. ROSSINI, F., Experimental Thermochemistry, **3**, Interscience Publishers Inc., New York, 1956.

Intrat în redacție: 3.XI.1987.

brevete

COMPOZIȚIE TANANTĂ

Brevet R.S.R. nr. 91784

Invenția se referă la o compoziție tanantă, utilizabilă în industria pielăriei, pe bază de tananți amfoteri.

Compoziția este constituită din tananți amfoteri rezultați prin condensarea fenolului cu aldehidă formică și dietanolamină, urmată de neutralizare cu acid acetic, precum și din polioli aleși dintre dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol și glicerină, raportul în greutate dintre cei doi constituenți fiind de 95,8—97,2:4,2—2,8.

Compoziția tanantă, utilizabilă la tanare și retanare prezintă avantajul că își menține viscozitatea în timp.

Dosar nr. 117570
Data înregistrării: 08.02.85
Data publicării: 30.05.87
Int.Cl[4]: C08C8/041
C14C3/06

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice, București
Titular: Întreprinderea de Săpun, „Stela", București

PROCEDEU DE OBȚINERE A ACIDULUI 3-CLOR-4 ALILOXIFENILACETIC

Brevet R.S.R. nr. 92750

Invenția se referă la un procedeu de obținere a acidului 3-clor-4-aliloxifenilacetic, prin hidroliza 3-clormetoxicianurii de benzil cu acid bromhidric, separarea acidului 3-clor-4-hidroxifenilacetic obținut și alilare, și constă în extracția acidului 3-clor-4-hidroxifenilacetic în acetonă. Reacția de alilare se efectuează la 40—42 °C cu clorură de alil, în soluție alcoolică de hidroxid de sodiu.

Procedeul prezintă avantajul că se obțin randamente superioare.

Dosar nr. 120342
Data înregistrării: 11.10.85
Data publicării: 30.10.87
Int.Cl[4]: C07C—57/32

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, Cluj-Napoca
Titular: Întreprinderea de Medicamente „Terapia", Cluj-Napoca

ION SEBE
DOINA CHEŞCA
GABRIELA BORUZI

Pigmenţi dioxazinici

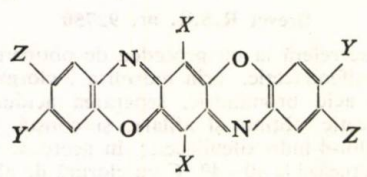
C.Z.: 667.622

Se prezintă sinteza a 9 pigmenţi dioxazinici obţinuţi prin condensarea cloranilului cu crezidină, 6-clorcrezidină, 2,5-dimetoxianilină, 5-etoxi-2-metoxianilină, 4-clor-2,5-dimetoxianilină, 2-metoxi-4-nitroanilină, 2-etoxi-4-benzoilaminoanilină, 2-metoxi-4-dimetilsulfonilaminoanilină şi 2-metoxi-4-dietilsulfonilaminoanilină, în prezenţa acetatului de sodiu anhidru în izopropanol, urmată de ciclizarea 2,5-diarilamino-3,6-diclor-1,4-benzochinonelor intermediar formate cu clorură de benzoil în nitrobenzen. Structura pigmenţilor obţinuţi a fost verificată prin spectre în IR, iar calităţile tinctoriale au fost determinate pe mostre de poliester vopsite cu aceştia.

The paper presents the synthesis of 9 dioxazyne pigments obtained by the condensation of the chloranil with cresidine, 6-chlorocresidine, 2.5-dimethoxyaniline, 5-ethoxy-2-methoxyaniline, 4-chloro-2,5-dimethoxyaniline, 2-methoxy-4-nitroaniline, 2-ethoxy-4-benzoylaminoaniline,2-methoxy-4dimethylsulphonylaminoaniline and 2-methoxy-4-diethyl-sulphonylaminoaniline, in the presence of the anhydrous sodium acetate in isopropanol, followed by the cyclization of the 2,5-diaryl-amino-3,6-dichloro-1,4-benzoquinone intermediary formed with benzoyl chloride in nitrobenzene. The structure of the obtained pigments was verified by IR spectra, and the tinctorial properties were determined on polyester samples dyed with these pigments.

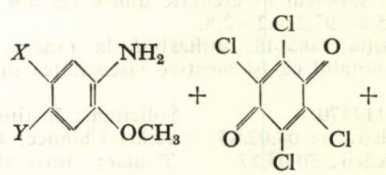
Представлен синтез девяти диоксазиновых пигментов, полученных путем конденсации хлоранила с крезидином, 6-хлоркрезидином, 2,5-диметоксианилином, 5-этокси-2-метоксианилином, 4-хлор-2,5-диметоксианилином, 2-метокси-4-нитроанилином, 2-этокси-4-бензоиламиноанилином, 2-метокси-4-диметилсульфониламиноанилином и 2-метокси-4-диэтилсульфониламиноанилином в среде изопропанола, в присутствии безводного ацетата натрия, после чего промежуточно образующиеся 2,5-диариламино-3,6-дихлор-1,4-бензохиноны циклизовались при помощи хлористого бензоила в нитробензоле. Структура полученных пигментов была проверена при помощи ИК спектров, а их красящие свойства определялись путем окрашивания ими полиэфирных образцов.

Proprietăţile tinctoriale foarte bune ale pigmenţilor dioxazinici cu formula generală (I) stimulează în continuare cercetarea în direcţia realizării de noi produse cu rezistenţe superioare, în special la lumină, solvenţi şi plastifianţi:



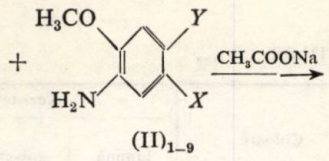
(I)

Mulţi dintre aceşti pigmenţi sînt violeţi, dar gama dioxazinelor cunoscute pînă acum se extinde de la portocaliu la albastru [1]. Pigmenţii dioxazinici sînt folosiţi cu mult succes pentru colorarea polimerilor sau pigmentarea fibrelor, în nuanţe roşii, albăstrui [2], roşu şi albastru [3], sau gama de la bordo la maro [4]. De asemenea, au fost folosiţi pentru colorarea fibrelor de poliester în culori roşii, cu excelente rezistenţe la lumină, migrare, spălare şi uscare [5]. În lucrare, se prezintă sinteza unor pigmenţi dioxazinici prin condensarea cloranilului (1 mol) cu diverse orto-alcoxianiline (2 moli), urmată de ciclizarea 2,5-diarilamino-3,6-diclor-1,4-benzochinonelor intermediar formate conform succesiunii de reacţii:

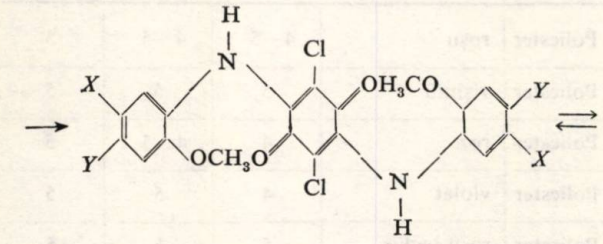


$(II)_{1-9}$ $(III)_{1-9}$

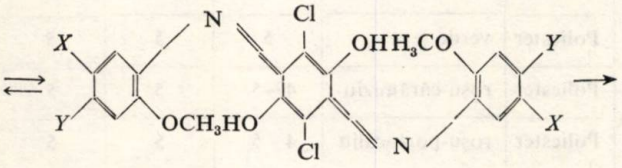
Dr. ing. ION SEBE, ing. DOINA CHEŞCA şi ing. GABRIELA BORUZI, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.



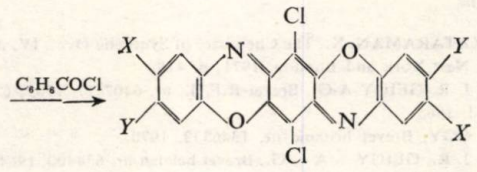
$(II)_{1-9}$



$(IV)_{1-9}$



$(V)_{1-9}$



$(VI)_{1-9}$

(V_1); (VI_1); $X = CH_3$, $Y = H$,

(V_2); (VI_2); $X = OCH_3$, $Y = Cl$,

(V_3); (VI_3); $X = OCH_3$, $Y = H$,

(V_4); (VI_4); $X = OC_2H_5$, $Y = H$,

(V_5); (VI_5); $X = CH_3$, $Y = Cl$,

(V_6); (VI_6); $X = NO_2$ $Y = H$

(V_7); (VI_7); $X = OCH_3$, $Y = NHCOC_6H_5$,

(V_8); (VI_8); $X = OCH_3$, $Y = SO_2N(CH_3)_2$,

(V_9); (VI_9); $X = OCH_3$, $Y = SO_2N(C_2H_5)_2$

I. Partea experimentală

1. *Sinteza intermediarilor* $(IV)_{1-9}$

În 60—200 ml izopropanol se introduc 0,02 moli cloranil, 0,04 moli amină (crezidină, 6-clorcrezidină, 2,5-dimetoxianilină, 5-etoxi-2-metoxianilină, 4-clor-2,5-dimetoxianilină, 2-metoxi-4-nitroanilină, 2-etoxi-4-benzoilaminoanilină, 2-metoxi-4-dimetilsulfonilamino-anilină [6] şi 2-metoxi-4-dietilsulfonilamino-anilină [6]), 0,02 moli acetat de sodiu anhidru şi se încălzeşte cu agitare la reflux, cînd are loc dizolvarea. Se încălzeşte masa de reacţie la reflux timp de 13—15 h, se răceşte la 15—20°C, se filtrează precipitatul format, se spală cu ~25 ml izopropanol, apoi cu 50 ml apă caldă şi, în final, cu 200 ml apă de 60—70°C şi se usucă la 70—80°C. Caracteristicile produşilor obţinuţi şi randamentele sînt date în tabelul 1.

2. *Sinteza dioxazinelor,* $(VI)_{1-9}$

Se introduc 0,02 moli produs de condensare $(V)_{1-9}$ în 25—175 ml nitrobenzen şi se încălzeşte la reflux. La temperatura de reflux se adaugă în picătură, timp de o oră, 0,08 moli clorură de benzoil, observîndu-se o schimbare de culoare încă de la adăugarea primelor picături. După terminarea adăugării clorurii de benzoil se mai menţine masa de reacţie la reflux încă 5—7 h, se răceşte la 15—20°C, iar precipitatul format se filtrează, se spală pe filtru cu 25 ml izopropanol, apoi cu 100 ml apă şi se usucă la 70—80°C. Caracteristicile produşilor obţinuţi şi randamentele sînt date în tabelul 1.

3. *Analiza cromatografică, spectrală şi tinctorială*

Puritatea coloranţilor a fost verificată prin cromatografie în strat stubţire, în sistem ascendent, utilizînd ca suport silicagelul, iar ca eluent cloroformul. Cromatogramele au indicat cîte un spot caracteristic pentru fiecare colorant. Spectrele în IR au fost efectuate în pastilă de KBr cu un aparat Specord 75/R Carl Zeiss Jena.

Au fost vopsite ţesături din fibre poliesterice după următorul mod de lucru: se dizolvă 3 g pigment în 20 ml acid sulfuric 98%, menţinîndu-se prin răcire temperatura de 20—30°C. Se diluează soluţia obţinută prin turnarea ei treptată peste 30 ml apă şi gheaţă, cînd pigmentul precipită foarte fin. Se filtrează precipitatul fin, se amestecă cu 0,5 g agent de dispersie (Dispersil) şi 100 ml apă. La dispersia obţinută se adaugă Romopal O, ca agent de egalizare, şi se imersează în ea materialul poliesteric. Se fixează apoi pigmentul prin expunerea materialului 90 s la temperatura de 213°C. Pigmentul rezidual uscat se îndepărtează de pe material prin spălare cu o soluţie conţinînd 3 g/l hidrosulfit şi 6 ml/l hidroxid de sodiu 32,5%. Rezistenţele vopsirilor obţinute sînt date în tabelul 1.

II. Rezultate şi discuţii

Structura intermediarilor $(V)_{1-9}$ şi a pigmenţilor $(VI)_{1-9}$ a fost verificată prin spectre în IR, maximele de absorbţie obţinute în spectre fiind în concordanţă cu literatura de specialitate [7]. Astfel, în toţi intermediarii $(V)_{1-9}$ apare banda caracteristică grupei NH la 3 360—3 370 cm^{-1} şi nu apar benzile de la 3 400 şi 3 500 cm^{-1} caracteristice grupei amină primară. În spectrele coloranţilor $(VI)_{1-9}$ se observă 9 benzi în intervalul 1 100 . . .1 600 cm^{-1}, benzi atribuite ciclurilor trifenodioxazinice [8].

Grupele $-OCH_3$ sînt puse în evidenţă prin benzile de la 2 820 cm^{-1} ($\nu_{CH_3\ sim}$), 1 250 cm^{-1} ($\nu_{C-O-C\ as}$) şi 1 030 cm^{-1} ($\nu_{C-O-C-sim}$), iar grupele $-SO_2N$ (Alchil)$_2$ la 1 340 cm^{-1} (ν_{as}) şi 1 170 cm^{-1} (ν_{sim}). De asemenea, grupa amidă din colorantul (VI_7) apare la 1 655 cm^{-1} (banda amidă I) şi 1 550 cm^{-1} (banda amidă II), iar grupa NO_2 din colorantul (VI_6) apare la 1 350 cm^{-1} (ν_{sim}) şi 1 560 cm^{-1} (ν_{as}).

Analizele tinctoriale (tabelul 1) arată foarte bune rezistenţe la lumină, la tratamente termice şi la tratamente umede.

Tabelul 1

PRINCIPALELE CARACTERISTICI ALE PIGMENȚILOR $(V)_{1-9}$

Formula	Condensare			Ciclizare			Fibra vopsită	Culoare	Rezistențe		
	solvent, ml	timp reacție, h	η,%	solvent, ml	timp reacție, h	η,%			lumină	solvenți	termofixare
V_1	270	13	84,6	91	6	86,3	Poliester	roșu	4—5	4—5	5
V_2	175	13	86,4	120	6	89,6	Poliester	vișiniu	5	5	5
V_3	200	14	87,8	120	7	88,5	Poliester	roz	4	4—5	5
V_4	200	13	85,8	56	6	88,3	Poliester	violet	4	5	5
V_5	170	13	85	70	6	89,3	Poliester	roșu-închis	5	5	5
V_6	250	15	78	125	5,5	82	Poliester	maro-gălbui	5	4—5	5
V_7	250	10	91,2	180	6	93,4	Poliester	verde	5	5	5
V_8	200	15,5	75	175	5,5	73,4	Poliester	roșu-cărămiziu	4—5	5	5
V_9	200	15	65	150	6	71,2	Poliester	roșu-portocaliu	4—5	5	5

III. Concluzii

S-au sintetizat nouă coloranți dioxazinici în nuanțe de roșu pînă la albastru, prin condensarea cloranilului cu *o*-metoxianiline divers substituite, izolarea produșilor și ciclizarea lor prin încălzire la reflux în nitrobenzen în prezență de clorură de benzoil, drept agent de ciclizare.

Puritatea coloranților a fost verificată prin cromatografie în strat subțire, iar structura prin spectre în IR efectuate în pastila de KBr. Cu coloranții obținuți s-au vopsit prin termosolare țesături de fibre poliesterice, iar rezistențele vopsirilor foarte bune arată interes practic.

Bibliografie

1. VENKATARAMAN, K., The Chemistry of Synthetic Dyes, IV, Academic Press, New York and London, 1971, p. 418.
2. * * * J. R. GEIGY A-G., Brevet R.F.G., nr. 6407477, 1965; C. A., **62**, 16422d, 1965
3. * * * CGY, Brevet britanic nr. 1346332, 1970.
4. * * * J. R., GEIGY — A — G., Brevet belgian nr. 634400, 1964; C. A., **62**, 2858e, 1965.
5. * * * CIBA-GEIGY A — G., Brevet britanic nr. 1343093, 1970.
6. SEBE, I., FLORU, L., IONESCU, D. și VLĂDESCU, C. Rev. Chim., (București), **34**, nr. 5, 1983, p. 398.
7. BALABAN, A. T., BANCIU, M. și POGANY, I., „Aplicații ale metodelor fizice în chimia organică", Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1983.
8. CORBETT, J. F. Spectrochimica Acta, 21, nr. 6, 1965, p. 1 081.

Intrat în redacție: 11.V.1987

brevete

PROCEDEU DE OBȚINERE A CITRATULUI MONOPOTASIC REACTIV

Brevet R.S.R. nr. 92496

Procedeul se desfășoară prin tratarea acidului citric cu un derivat alcalin de potasiu. Se adaugă acidul citric într-o soluție de hidroxid de potasiu 48—50% pînă la $pH = 3,7—4,0$ iar peste suspensia obținută, se adaugă un volum egal de metanol, pentru cristalizarea citratului monopotasic.

Avantajele procedeului constau în obținerea citratului monopotasic reactiv corespunzător calitativ și eliminarea consumului de energie pentru concentrarea soluției de sinteză.

Dosar nr. 119110
Data înregistrării: 11.06.85
Data publicării: 30.09.87
Int.Cl[4]: C07C59/265

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, București
Titular: Întreprinderea Chimică-Dudești.

PROCEDEU DE PREPARARE A HEXAACETILMANITOLULUI

Brevet R.S.R. nr. 92942

Reacția are loc prin acetilarea manitolului cu anhidridă acetică, în raport molar de 1:6,5—1:10, în prezență de catalizator clorură de zinc anhidrizată, în raport de 1:5—1:15, față de manitol, la temperatura de 50—95°C, urmată de diluare cu apă 1:1—1:4 și răcire la 4—12°C.

Procedeul, conform invenției, prezintă avantajul obținerii unor randamente superioare.

Dosar nr. 119874
Data înregistrării: 16.08.85
Data publicării: 30.11.87
Int.Cl.[4]: C07C31/26

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, București
Titular: Întreprinderea de Medicamente — București.

NECULAI FOCA
FLORICA MATEI
CAMELIA BĂRDĂȘAN

Studiul reacției diclorhidratului de N,N-dimetil-*p*-fenilendiamină cu ionii Fe^{3+}. I

C.Z.: 547.582.6:546.723

Se studiază reacția dintre ionul Fe^{3+} N,N-dimetil-p-fenilendiamină diclorhidrat ($H_2N-C_6H_4-N\langle^{CH_3}_{CH_3}\cdot 2HCl$), prin metode spectrofotometrice. Reacția dintre ionul Fe^{3+} și N,N-dimetil-p-fenilendiamină-diclorhidrat este o reacție rapidă și sensibilă. Pe baza datelor obținute și a concluziilor ce se desprind din studiul acestui sistem se poate aprecia că reacția poate fi aplicată la dozarea ionului Fe^{3+}, cu reactivul menționat. Metoda este sensibilă și poate fi aplicată pentru concentrații foarte mici, de ordinul a 10^{-6} g Fe^{3+}/ml.

The reaction between the Fe^{3+} ion and the N,N-dimethyl-p-phenilenediamine dihydrochloride ($H_2N-C_6H_4-N\langle^{CH_3}_{CH_3}\cdot 2HCl$) has been spectrophotometrically studied. The reaction was rapid and sensitive. The obtained data and the conclusions drawn from this study show that the reaction may be applied to the determination of the Fe^{3+} ion with the above mentioned reagent even for very low concentrations of the 10^{-6} g Fe^{3+}/ml order.

Изучается реакция иона Fe^{3+} с дихлоргидратом N,N-диметил-п-фенилендиамина ($H_2N-C_6H_4-N\langle^{CH_3}_{CH_3}\cdot 2HCl$) при помощи спектрофотометрических методов. Реакция иона Fe^{3+} с дихлоргидратом N,N-диметил-п-фенилендиамина является быстрой и чувствительной реакцией. На основе полученных данных и вытекающих из изучения этой системы выводов можно считать, что эта реакция может быть применена для определения иона Fe^{3+} упомянутым реактивом. Метод чувствителен и может применяться в случае очень низких концентраций, порядка 10^{-6} г Fe^{3+}/мл.

N,N-dimetilamino-*p*-fenilendiamina clorhidrat se prezintă ca o substanță solidă, sensibilă la lumină. Sub formă de clorhidrat:

$$H_2N-C_6H_4-N\langle^{CH_3}_{CH_3}\cdot 2\,HCl$$

această substanță este insolubilă în solvenți organici, cum sînt CH_3OH, C_2H_5OH, C_6H_6, $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$, dar este solubilă în apă.

În lucrare se prezintă rezultatele obținute în studiul reacției dintre Fe^{3+} și N,N-dimetilamino-*p*-fenilendiamină clorhidrat.

Partea experimentală

Reacția dintre N,N-dimetil-p-fenilendiamina clorhidrat cu ionii Fe^{3+}

Ionii Fe^{3+} reacționează în mediu acid cu clorhidratul de N,N-dimetil-*p*-fenilendiamină, formînd complecși colorați, roșu-violaceu intens.

Dr. chim. NECULAI FOCA, dr. ing. FLORICA MATEI și ing. CAMELIA BĂRDĂȘAN, Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Reacția dintre ionii Fe^{3+} și ligandul folosit în acest studiu decurge rapid, în momentul amestecării reactanților.

Soluțiile preparate au fost de concentrație 1.10^{-3} M. Substanța cîntărită s-a adus în flacon cotat cu alcool etilic, după care s-a adăugat apă distilată pînă la semn, căutîndu-se să se mențină un raport de 10—15% H_2O și 85—90% C_2H_5OH p.a.

Pentru stabilizare, la soluțiile preparate s-a adăugat 5 ml gelatină 5%; stabilizarea soluțiilor este necesară, deoarece, sub influența oxigenului din aer și *p*H-ului slab acid al apei distilate, ligandul suferă un ușor proces de oxidare [1]. Soluțiile de ligand au fost proaspăt preparate.

Soluțiile ce conțin ionul Fe^{3+} au fost preparate prin dizolvarea în apă a alaunului feriamoniacal, $NH_4Fe(SO_4)_2\cdot 12\ H_2O$.

Concentrațiile inițiale au fost egale cu cele ale ligandului ($C_8H_{14}N_2Cl_2$), respectiv 1.10^{-3}M.

Deoarece clorhidratul N,N-dimetil-*p*-fenilendiamină este sensibil la lumină, este indicat să se lucreze cu soluții proaspete folosind baloane de culoare închisă.

Compușii formați sînt solubili în apă, proprietate ce poate fi folosită la determinarea spectrofotometrică a acestor ioni.

Valoarea absorbanței s-a citit la 550 nm pe un aparat de tip Spekol (R.D.G.), folosind, drept martor, apa distilată, iar cuvele au fost de sticlă cu grosimea de 1 cm.

Se constată că, în timp, valoarea absorbanței scade, iar după aproximativ 45 min soluțiile se decolorează.

Valorile maxime ale absorbanței pot fi citite în 2—3 min de la amestecarea și agitarea reactanților. Un aspect important, de care trebuie ținut seama, este ordinea adăugării reactanților: cation metalic, Fe^{3+}, solvent (H_2O sau C_2H_5OH), N,N-dimetil-*p*-fenilendiamină clorhidrat.

Deoarece viteza de descompunere a complecșilor formați este mare, citirile absorbanței trebuie făcute rapid. La soluțiile supuse determinării s-au adăugat 5 ml gelatină 5% p.a., aceasta ducînd la stabilizarea culorii, timp de aproximativ 10 min, suficient ca valorile absorbanței să fie citite exact.

S-a constatat că soluțiile își păstrează culoarea și valoarea absorbanței timp îndelungat, dacă se lucrează cu N,N-dimetilformamidă [1].

S-a lucrat în condițiile de *p*H create prin amestecarea soluțiilor de reactanți.

Rezultate și discuții

Reactivul, clorhidratul de N,N-dimetil-*p*-fenilendiamină în soluție alcoolică (85% C_2H_5OH și 15% H_2O) prezintă spectre de absorbție caracteristice numai în ultraviolet (UV) cu două maxime de absorbție situate la 204 nm, respectiv la 306 nm.

Complecșii rezultați în urma reacțiilor ligandului cu ionii Fe^{3+} prezintă benzi de absorbție atît în UV, cît și în vizibil. Benzile de absorbție din vizibil sînt conturate, prezentînd două maxime de absorbție situate la 510 nm, respectiv 550 nm. Spectrul de absorbție în vizibil are aceeași configurație ca și în cazul altor cationi cu caracter oxidant (fig. 1).

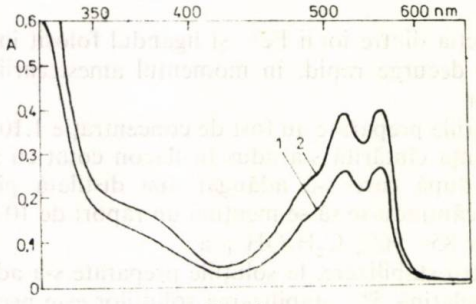


Fig. 1

Rezultă că toți compușii formați absorb la aceeași lungime de undă, diferențe existînd în valorile absorbanței, respectiv ale coeficientului molar de absorbție [2].

Faptul că benzile de absorbție a compușilor rezultați în urma reacției N,N-dimetil-*p*-fenilendiamină clorhidrat cu ionii Fe^{3+} cît și cu alți ioni cu caracter oxidant au aceeași configurație și același λ_{max} duce la concluzia că interacțiunea metal — ligand decurge cu transfer de sarcină, ar fi, deci, un proces redox [3].

Această concluzie mai este susținută și de faptul că substanța organică nu reacționează decît cu ioni cu caracter oxidant (Fe^{3+}, Pt^{4+}, Co^{3+}), nu și cu Fe^{2+}, Pt^{2+}, Co^{2+}.

Determinarea raportului de combinare

Raportul de combinare Me^{3+} — ligand a fost determinat pe cale spectrofotometrică (măsurînd absorbanța A la $\lambda_{max} = 550$ nm) prin mai multe metode: metoda raporturilor molare [4] și metoda Job [5].

Metoda raporturilor molare a fost aplicată în două variante: titrarea directă și titrarea inversă.

În cadrul titrării directe, s-a menținut constantă concentrația metalului și s-a variat concentrația ligandului. Ligandul s-a adăugat în momentul citirii absorbanței.

Datele obținute sînt reprezentate în figura 2.

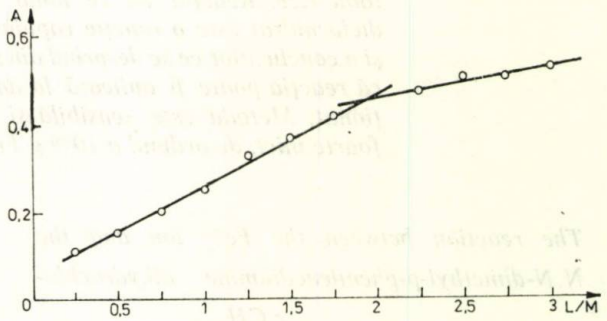


Fig. 2

$M = 1$ ml, $L = 0{,}25 \ldots 3$ ml, $V_{final} = 15$ cm³

Solvent H_2O, cuva = 1 cm³

Compoziția complecșilor din sistemul Fe^{3+} — N,N-dimetil-*p*-fenilendiamina diclorhidrat, s-a făcut și prin titrare inversă, cînd s-a menținut constantă concentrația ligandului și s-a variat concentrația metalului (fig. 3).

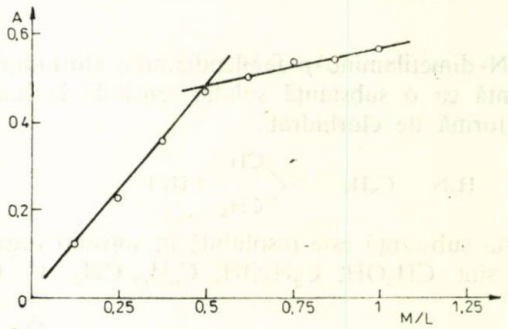


Fig. 3

$L = \text{const.} = 2$ ml $M = 0{,}25 - 3$ ml; $V_{final} = 15$ cm³

Aplicînd metoda raporturilor molare, în ambele variante, se constată că în reacția Fe^{3+} cu N,N-dimetil-*p*-fenilendiamină diclorhidrat se formează un complex în care raportul de combinare $M-L = 1:2$ (1 metal: 2 ligand).

Determinarea raportului de combinare Fe^{3+} — ligand s-a făcut și prin metoda variațiilor continue Job [5].

Aplicînd această metodă, se obține același rezultat ca și prin metodele anterioare, respectiv, se confirmă formarea complexului de raport $1M : 2L$ (fig. 4).

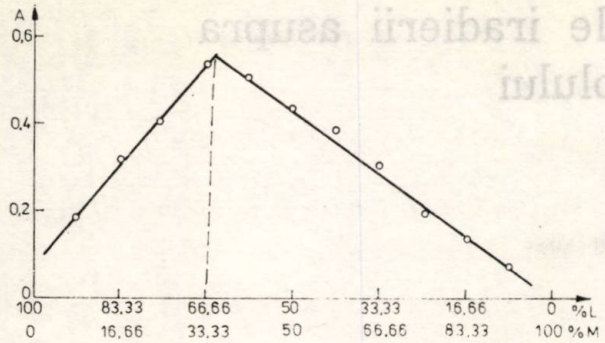


Fig. 4

Determinarea constantei de formare

Constanta de formare a complexului Fe^{3+} — N,N-dimetil-*p*-fenilendiamină clorhidrat a fost determinată prin metoda Edmonds-Birnbaum [6], după formula:

$$K_i = \frac{C^2_{L'} \cdot C^2_{L''}(A_1 - A_2)}{A_2 C^2_{L'} - A_1 C^2_{L''}}$$

unde $C_{L'}$, și $C_{L''}$, sînt concentrațiile în ligand în două soluții care au aceeași concentrație în metal, iar A_1 și A_2 absorbanțele celor două soluții. De aici, se calculează β_2 care are valoarea:

$$\beta_2 = \frac{1}{K_i} = 2{,}5 \cdot 10^8 \text{ l mol}^{-2}$$

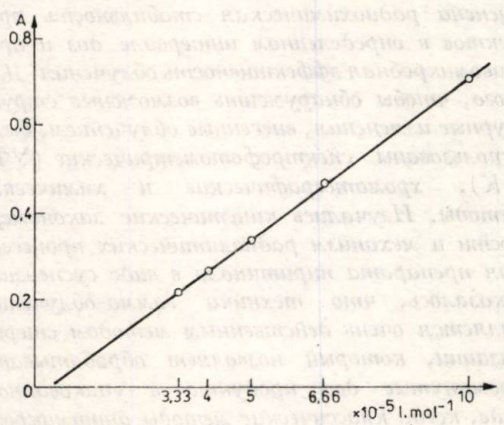


Fig. 5

ceea ce arată că echilibrul reacției $Fe^{3+} + 2L \rightleftharpoons FeL_2^{3+}$ este deplasat spre dreapta. Decolorarea soluției, deci descompunerea complexului este legată de instabilitatea cinetică a acestuia.

Curba de etalonare (verificarea legii Lambert-Beer)

Curba de etalonare s-a trasat folosind soluții de alaun feriamoniacal, la pH = 2,4. Citirile absorbanței s-au efectuat la 550 nm, datele obținute fiind prezentate în figura 5.

Concluzii

Sensibilitatea metodei. Ținînd seama de faptul că sensibilitatea unei metode spectrofotometrice este dependentă de valoarea coeficientului molar de absorbție, ε, s-a calculat valoarea acestuia pentru compusul $Fe^{3+} - 2L$, după relația:

$$\varepsilon = \frac{A}{c \cdot d}$$

în care A este absorbanța soluției la raportul de combinare, c — concentrația soluției, iar d — stratul.

Înlocuind mărimile corespunzătoare în această relație, se găsește pentru cazul studiat o valoare a coeficientului molar de absorbție egală cu:

$$\varepsilon = \frac{0{,}48}{0{,}66 \cdot 10^{-5} \cdot 1} = 7\,200 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Reacția dintre N,N-dimetil-*p*-fenilendiamină clorhidrat, cu Fe^{3+}, decurge rapid cu formarea unor compuși colorați.

Complexul format prezintă benzi de absorbție în vizibil, zonă în care ligandul nu prezintă absorbție.

Reacția este rapidă și sensibilă, putînd fi aplicată ca metodă de dozare spectrofotometrică a Fe^{3+} în mediu acid.

Bibliografie

1. RĂILEANU, M. „Influența mediului asupra reactivității chimice" Ed. „Scrisul Românesc", Craiova, 1981.
2. POGANY, Y. și BANICIU, M., „Metode fizice în chimia organică", Ed. Științifică, București, 1981.
3. BREZEANU, M. și SPACU, R., „Chimia combinațiilor complexe", Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1974.
4. YOE, J. și JONES., A., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **16**, 1944, p. 111.
5. JOB, P. și LIBIGS, Ann. Chem., 1928, p. 113.
6. EDMONDS, S. și BIRNBAUM, N., J. Amer. Chem. Soc., **63**, 1941, p. 1471.

Intrat în redacție: 21.VI.1986

brevete

PROCEDEU DE OBȚINERE A UNUI COLORANT MONOAZOIC

Brevet R.S.R. nr. 92731

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui colorant monoazoic prin monocuplarea acidă a acidului 5-nitroantranilic diazotat cu acidul 1-amino-8-naftol-3,6-disulfonic, în prezența unui agent de dispersare, pentru realizarea unui randament superior și obținerea unei purități avansate a colorantului.

Procedeul realizează cuplarea prin adăugarea unei soluții cu temperatura de 0—2°C de sare monosodică a acidului 1-amino-8-naftol-3,6-disulfonic, sub agitare energică în prezența ureei și a unui agent de dispersie de tipul produselor de condensare a acizilor naftalinsulfonici cu formaldehida, la cantitatea stoichiometrică de sarea de diazoniu a acidului 5-nitroantranilic, temperatura în decursul cuplării fiind menținută între 0 și 5°C și pH-ul între 1 și 3.

Procedeul, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

— randamentul procesului de cuplare este superior cu 6—10% celui cunoscut;

— puritatea colorantului monoazoic este net superioară celui obținut prin procedeul cunoscut;

— scurtarea cu 2—3 h a duratei cuplării.

Dosar nr. 120087
Data înregistrării: 12.09.85
Data publicării: 30.09.87
Int.Cl.[4]: C09B29/00

Solicitant: Centrul de Chimie Timișoara
Titular: Întreprinderea de Coloranți „Colorom", Codlea, jud. Brașov

VIORICA TAMAŞ
ELENA DARAGIU
JEAN PĂUN

Efectele iradierii asupra piritinolului

C.Z.: 614.484:539.188

S-a studiat posibilitatea utilizării radiaţiilor $\gamma^{60}Co$ pentru tratamentul antimicrobian al produselor: piritinol-substanţă şi produsul condiţionat sub formă de suspensie. În acest scop, s-a evaluat stabilitatea radiochimică a produselor pe un anumit interval de doze şi eficienţa antimicrobiană a iradierii. Pentru decelarea eventualelor modificări structurale induse prin iradiere s-au folosit metode spectrofotometrice (UV, IR), cromatografice şi chimice. S-a studiat legitatea cinetică şi mecanismul proceselor radiolitice pentru produsul condiţionat sub formă de suspensie. Tehnica iradierii gama s-a dovedit a fi un procedeu de sterilizare foarte eficient, permiţînd tratarea în stare ambalată a celor două produse, în cazul cărora metodele clasice de tratament antimicrobian sînt inadecvate.

The paper studies the possibility of using $\gamma^{60}Co$ radiations for the antimicrobial treatment of the following products : pyritinole substance and the conditioned product in susupension form. For this purpose, the radiochemical stability of the products in a certain dosage range and the antimicrobial efficiency of the irradiation have been determined. For the identification of certain structural modifications induced by radiation, spectrophotometrical (UV, IR), chromatographic and chemical methods have been used. The kinetics and the mechanism of the radiolytic process for the conditioned product in suspension form have been studied. The gamma irradiation method proved to be a very efficient sterilization process, permitting the treatment of the two products in packaged form for which the classical treatment methods are not adequate.

Изучалась возможность использования радиаций $\gamma^{60}Co$ для противомикробной обработки продуктов пиритинол-вещество и препарат в виде суспензии. С этой целью была оценена радиохимическая стабильность продуктов в определенном интервале доз и противомикробная эффективность облучения. Для того, чтобы обнаружить возможные структурные изменения, внесенные облучением, были использованы спектрофотометрические (УФ, ИК), хроматографические и химические методы. Изучались кинетические закономерности и механизм радиолитических процессов для препарата пиритинола в виде суспензии. Оказалось, что техника гамма-облучения является очень действенным методом стерилизации, который позволяет обрабатывать упомянутые два продукта в упакованном виде, когда классические методы антимикробной обработки несостоятельны.

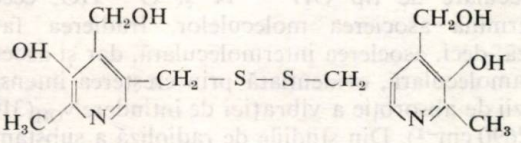
Tehnica sterilizării prin iradiere cu radiaţii γ sau electroni rapizi a intrat în practica industrială a multor ţări, avînd o gamă largă de utilizare: tratarea produselor plastice, farmaceutice, cosmetice, alimentare, biopreparatelor, ţesuturilor biologice. Iradierea, ca tehnică de sterilizare, s-a impus datorită multiplelor avantaje (de ordin biologic, tehnologic şi economic), fiind considerată o metodă de perspectivă pentru sterilizarea medicamentelor.

În afară de aspectul purităţii microbiologice obţinute, în aprecierea eficienţei acestei metode de tratare antimicrobiană, de primă importanţă este menţinerea nealterată a proprietăţilor fizico-chimice şi biologice ale produselor astfel tratate. Apariţia unor procese radiochimice care afectează structura chimică a substanţelor, modificînd astfel compoziţia şi proprietăţile produselor radiosterilizate, limitează utilizarea acestei metode. Din cauza efectului distructiv al iradierii şi a dificultăţilor în ceea ce priveşte precizarea efectelor radiochimice, în special pentru moleculele mai complexe şi pentru preparatele farmaceutice, studiul sterilizării prin iradiere implică, pentru fiecare produs, experimentări microbiologice, fizico-chimice şi biologice. Transformările radiochimice nu trebuie să fie supraestimate, deoarece, în principiu, există posibilitatea prevenirii sau minimalizării lor.

Dr. chim. VIORICA TAMAŞ şi dr. chim. ELENA DARAGIU, Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice — Bucureşti.
Conf. dr. JEAN PĂUN, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.

În această lucrare s-a investigat posibilitatea sterilizării prin iradiere cu radiații γ^{60} Co în diferite doze a piritinolului — substanță și produs condiționat sub formă de suspensie, prin analizarea, comparativ cu probele neiradiate a efectelor iradierii asupra caracteristicilor fizico-chimice și microbiologice.

Formula structurală a piritinolului (3,3-ditiometil-bis-5-hidroxi-6-metil-4-piridinil-metanol) este următoarea:



I. Partea experimentală

Pentru cercetare, s-au folosit cîte două serii din următoarele probe: piritinol-substanță și piritinol-suspensie.

Iradierea probelor s-a efectuat la temperatura mediului ambiant, în prezența aerului, domeniul de doze folosit avînd valori cuprinse între 1,0 și 3,25 Mrad pentru piritinol-substanță și 0,25—3 Mrad pentru produsul condiționat sub formă de suspensie. Pentru piritinol-suspensie s-au efectuat și iradieri în atmosferă inertă de argon. S-a folosit o sursă de iradiere gama cu activitatea de 500 Ci și intensitatea de 600 Gy/h.

În vederea evaluării stabilității radiochimice a celor două produse au fost analizate, comparativ cu produsul neiradiat, următoarele: caracteristicile organoleptice; conținutul în substanță activă, comportarea cromatografică (CSS), caracteristicile spectrale în domeniul UV, caracteristicile spectrale în domeniul IR și valoarea punctului de topire (pentru piritinol substanță), valoarea *p*H-lui, apa oxigenată formată radiolitic (pentru piritinol suspensie).

Analiza organoleptică. Culoarea probelor neiradiate și iradiate cu diferite doze s-a apreciat vizual, iar pentru piritinol-substanță s-a determinat gradul de alb (valoarea relativă a coeficientului de reflexie difuză) cu ajutorul leucometrului Carl Zeiss.

Determinarea conținutului în substanță activă. Pentru produsul piritinol-suspensie s-a folosit metoda spectrofotometrică (la maximul de absorbție $\lambda = 296$ nm, extincția specifică $E^{1\%}_{1cm} = 466$), iar pentru piritinol-substanță s-a folosit o metodă chimică constînd în dozarea azotului piridinic prin titrare cu acid percloric în mediu neapos.

Analiza cromatografică. Ca fază staționară s-a folosit silicagel HF_{254} Merk, iar ca sistem de developare s-au folosit următoarele amestecuri de solvenți:

I) $CHCl_3$: CH_3OH: CH_3COOCH_3: NH_3 25%: $NH_2OH \cdot HCl$ 70:20:10:1:0,1 (v./v./v./v./g);

II) benzen: acid acetic glacial (5:1).

Vizualizarea spoturilor s-a făcut prin expunere în lumină UV, și prin pulverizare cu reactivi specifici diferitelor clase de compuși organici.

Analiza spectrofotometrică. Pentru înregistrarea spectrelor de absorbție în UV s-au folosit soluții de concentrație 0,001 g% în HCl 0,1N, iar pentru spectrele de absorbție în IR s-a folosit tehnica pastilării cu KBr. Ca aparatură s-a utilizat un spectrometru de tip Specord UV-Vis și Specord 75 IR.

Analiza apei oxigenate. Formarea radiolitică a apei oxigenate s-a evidențiat cromatografic (agent de detecție-soluție saturată de KI în prezență de acid acetic glacial și amidon) și chimic. Concentrația de apă oxigenată formată prin radioliza apei din produsul condiționat sub formă de suspensie s-a determinat prin metoda iodometrică [1].

Eficiența antimicrobiană a diferitelor doze de iradiere s-a determinat, comparativ cu probele neiradiate, prin teste microbiologice descrise în Farmacopeea Română ed. IX și suplimentul acesteia.

II. Rezultate si discuții

1. *Evaluarea stabilității radiochimice a produselor*

Efectele fizice, chimice și microbiologice ale iradierii cu doze cuprinse între 1 și 3,25 Mrad pentru piritinol-substanță sînt prezentate în tabelul 1 și în figurile 1—5.

Tabelul 1

INFLUENȚA IRADIERII GAMA ASUPRA CARACTERISTICILOR ORGANOLEPTICE, STRUCTURALE ȘI MICROBIOLOGICE ALE PIRITINOLULUI-SUBSTANȚĂ

Nr crt.	Parametrul analizat	Neiradiat	Iradiat, Mrad			
			1,0	1,5	2,5	3,25
1	Conținut în piritinol, %	97,27	—	97,29	—	97,26
2	Punct de topire, °C	218—220	—	—	—	218—220
3	Grad de alb, %	76,4	76,6	75,2	67,7	65,7
4	Comportare cromatografică, R_f	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70
5	Spectrul abs. UV	caracteristic	nemodificat			
6	Spectrul abs. IR	caracteristic	nemodificat		crește intensitatea unor benzi	
7	Încărcătura microbiană					
	germeni/g	∞	0	0	0	0
	fungi/g	∞	0	0	0	0

Rezultatele prezentate demonstrează că piritinolul prezintă stabilitate chimică la iradierea în stare solidă pe domeniul de doze investigat. Cu excepţia unei colorări foarte uşoare, dependente de valoarea dozei absorbite, prin metodele analitice folosite nu s-au evidenţiat fenomene radiolitice;

— forma spectrului de absorbţie în UV şi valoarea densităţii optice la lungimea de undă corespunzătoare maximului de absorbţie nu se modifică prin iradiere (fig. 1);

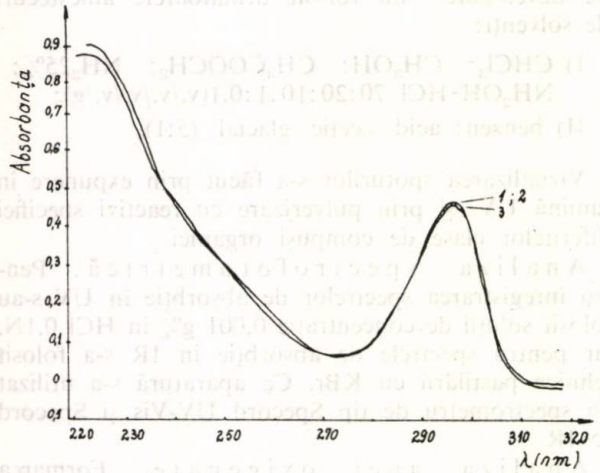


Fig. 1. Spectrul de absorbţie în UV pentru piritinol neiradiat *1* şi iradiat în stare solidă la doza de 1,5 Mrad *2* şi 3,25 Mrad *3* (soluţie 0,001 g/100 ml HCl 0,1N)

— determinările cantitative nu pun în evidenţă fenomene de degradare;

— nu s-au pus în evidenţă produşi de radioliză nici prin metoda CSS (fig. 2). Din punct de vedere cromatografic, produsul iradiat şi neiradiat se comportă ca un produs unitar, intensitatea spotului nefiind afectată prin iradiere;

— iradierea nu modifică valoarea punctului de topire;

— analiza calitativă a benzilor de absorbţie în IR nu evidenţiază diferenţe de ordin structural între proba neiradiată şi proba iradiată cu doze de pînă la 1,5 Mrad (fig. 3 şi 4). Cu creşterea dozei, şi anume la 3,25 Mrad, se observă modificări de intensitate ale unor benzi de absorbţie (fig. 5), explicate prin inducerea unor modificări de sarcină în moleculă [2, 3]. Intensitatea benzii de absorbţie a vibraţiei de întindere γ_{OH}(3 420—3 350 cm^{-1}) creşte de la 40 la 70% după iradierea cu o doză de 3,25 Mrad. Prezenţa acestei benzi în spectrul probei iradiate şi neiradiate demonstrează existenţa legăturilor de hidrogen intermoleculare de tip OH··· N şi O···HO, ceea ce determină asocierea moleculelor. Iradierea favorizează, deci, asocierea intermoleculară, dar şi asocierea intramoleculară, evidenţiată prin creşterea intensităţii benzii de absorbţie a vibraţiei de întindere ν_{OH}(3100—2690 cm^{-1}). Din studiile de radioliză a substanţelor organice sub formă de monocristale s-a dedus o corelaţie directă între doza de iradiere şi energia legăturilor de hidrogen, care determină asocierea inter- şi intramoleculară [4—6].

Iradierea afectează numai culoarea produsului. Gradul de alb, exprimat prin valoarea relativă a coeficientului de reflexie difuză, este neafectat la iradierea cu doze de pînă la 1 Mrad, apoi scade uşor cu creşterea dozei absorbite. Vizual, nu se înregistrează diferenţe de culoare între proba neiradiată şi proba iradiată cu o doză de 1,5 Mrad. La doze mai mari se observă o forte uşoară îngălbenire, culoarea rămînînd tot alb-gălbuie ca şi la proba-martor.

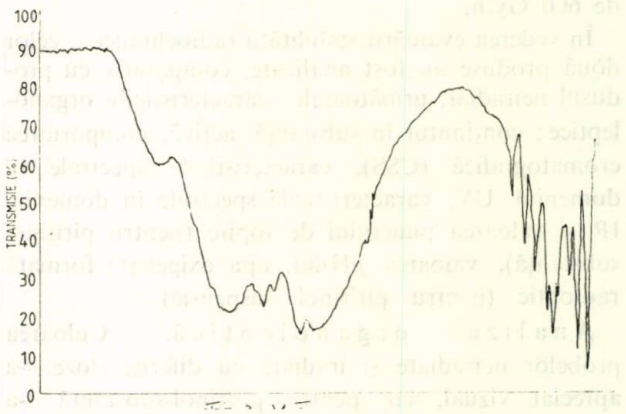


Fig. 3. Spectrul de absorbţie în IR pentru piritinol-substanţă neiradiat.

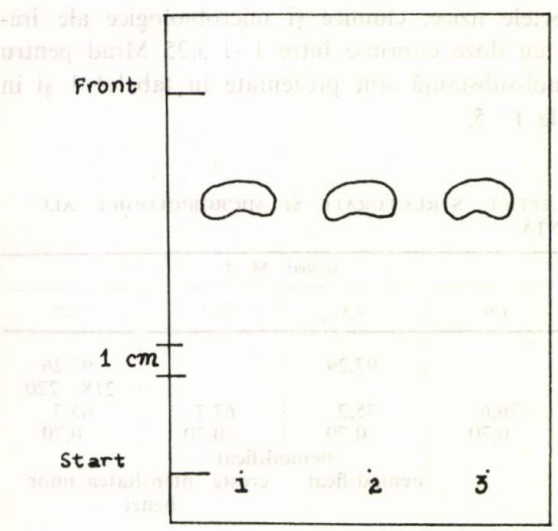


Fig. 2. Schema cromatografică a piritinolului neiradiat *1* şi iradiat în stare solidă la dozele de 1,5 Mrad, *2* şi 3,25 Mrad *3* (sistemul de solvenţi I).

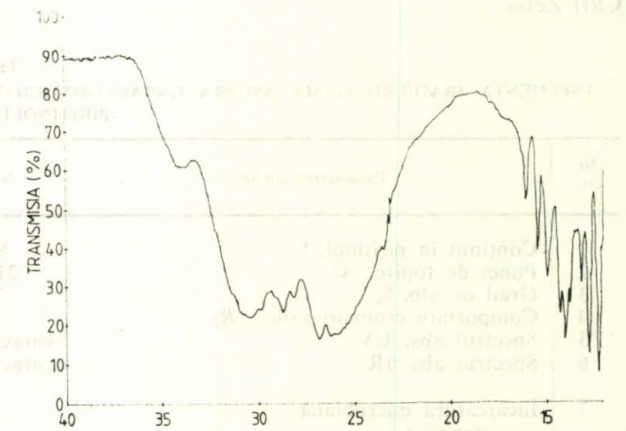


Fig. 4. Spectrul de absorbţie în IR pentru piritinol-substanţă iradiat la doza de 1,5 Mrad.

Faptul că tehnicile analitice folosite nu au evidenţiat fenomene de radiodegradare pe domeniul de doze investigat demonstrează că fenomenul de

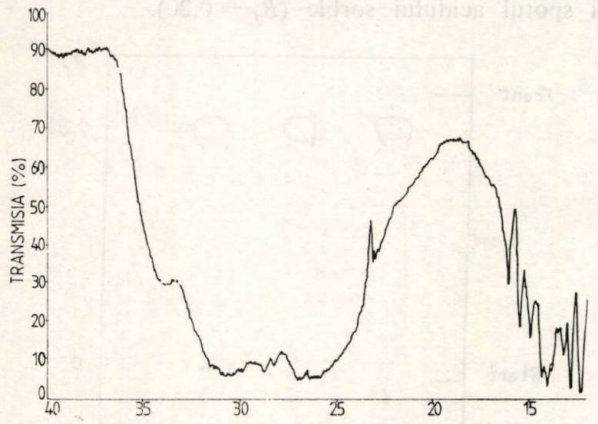


Fig. 5. Spectrul de absorbţie IR pentru piritinol-substanţă iradiat la doza de 3,25 Mrad.

colorare observat la doze mai mari de 1,5 Mrad este atribuit unor transformări fizice. Este vorba de formarea centrilor de culoare şi de apariţia unor fenomene de suprafaţă ce constau în modificarea energiei superficiale şi în inducerea unor defecte de suprafaţă. Transformărilor fizice sînt în exclusivitate responsabile de colorare numai la iradierea cu doze mai mici de 1 Mrad, şi în acest caz culoarea dispare prin dizolvare (soluţia 5% în HCl 1 N). Culoarea probelor iradiate cu doze mai mari nu dispare prin dizolvare în HCl 1N, observaţie ce evidenţiază contribuţia efectelor chimice la procesul de colorare. Prezenţa în concentraţie foarte mică, uneori sub limita de detecţie a metodelor analitice curente, a unor produşi de radioliză ce conţin grupări cromofore determină modificarea culorii.

Influenţa iradierii cu doze cuprinse între 0,25 şi 3 Mrad asupra caracteristicilor organoleptice, structurale şi microbiologice ale produsului piritinol-suspensie este prezentată în tabelul 2 şi în figurile 6—9.

Analiza spectrofotometrică. Determinările cantitative efectuate asupra principiului activ înainte şi după iradierea cu diferite doze pun în evidenţă modificări de concentraţie ca efect al iradierii, modificări dependente de valoarea dozei absorbite.

În figura 6 este prezentat spectrul de absorbţie în UV pentru piritinol-suspensie iradiat cu diferite doze, comparativ cu proba neiradiată. Se observă că iradierea nu modifică forma spectrului, iar valoarea extincţiei la maximul de absorbţie scade cu creşterea dozei, de unde rezultă că la iradierea în suspensie piritinolul suferă transformări radiochimice dependente de valoarea dozei absorbite.

Dependenţa conţinutului procentual în substanţă activă de doza absorbită este prezentată în tabelul 2, iar figura 7 ilustrează dependenţa gradului de degradare radiochimică de valoarea dozei absorbite, deci de timpul de iradiere la doza-debit constantă.

Se observă că valorile gradului de degradare (%) în funcţie de valoarea dozei absorbite se înscriu pe o dreaptă ce trece prin origine, ceea ce demonstrează faptul că procesul de radioliză urmează o lege

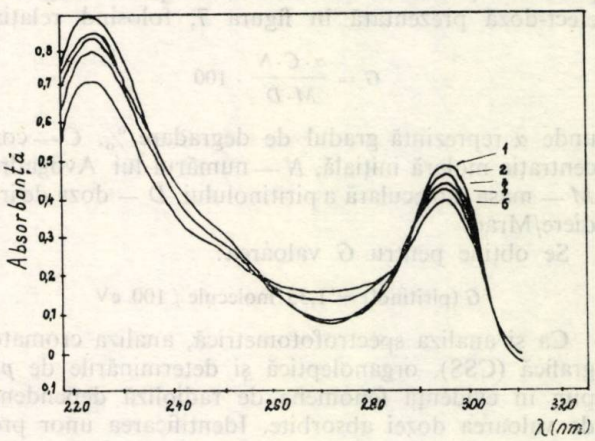


Fig. 6. Spectrul de absorbţie în UV pentru piritinol-suspensie neiradiat *1* şi iradiat la dozele de 0,5 Mrad *2*, 1,0 Mrad *3*, 2,2 Mrad *4* şi 3,0 Mrad *5*. Concentraţia soluţiei este de 0,001 g/100 ml HCl 0,1 N.

Tabelul 2

EFECTELE IRADIERII ASUPRA CARACTERISTICILOR FIZICE, CHIMICE ŞI MICROBIOLOGICE ALE PRODUSULUI PIRITINOL-SUSPENSIE

Nr. crt.	Parametrul analizat	Neiradiat	Iradiat, Mrad					
			0,25	0,50	0,75	1,0	2,2	3,0
1	Conţinut în piritinol, %	1,618	1,609	1,593	1,565	1,548	1,497	1,465
2	*p*H	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,8
3	Comportare cromatografică R_f	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70
		0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	—	—
		—	—	—	—	—	—	0,55
		—	—	—	—	—	—	0,38
4	Conc. H_2O_2 μg/g probă	0	0	0	0	0	—	57
5	Culoare	albă	albă	f. uşor gălbuie	uşor gălbuie	uşor gălbuie	gălbuie	gălbuie
6	Încărcătură microbiană							
	Şarja I germeni/g	∞	> 1000	< 1000	0	0	—	—
	fungi/g	∞	> 100	< 100	0	0	—	—
	germeni/g	∞	0	0	0	—	—	—
	Şarja II fungi/g	∞	0	0	0	—	—	—

cinetică de ordinul zero. Panta acestei drepte reprezintă valoarea constantei de viteză K de ordinul zero, pentru care s-a calculat valoarea:

$K = 2{,}48.10^{-8}$ moli/s sau 0,0014 moli/Mrad.

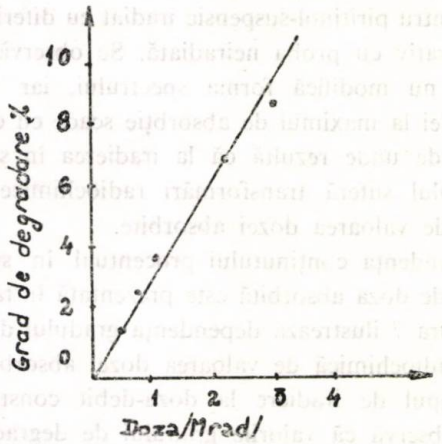


Fig. 7. Cinetica descompunerii radiochimice a piritinolului-suspensie în domeniul de doze de la 0,25—3,0 Mrad.

Valoarea randamentului radiochimic de descompunere G (Piritinol) s-a calculat din panta diagramei efect-doză prezentată în figura 7, folosind relația:

$$G = \frac{\alpha \cdot C \cdot N}{M \cdot D} \cdot 100$$

unde α reprezintă gradul de degradare %, C — concentrația molară inițială, N — numărul lui Avogadro, M — masa moleculară a piritinolului, D — doza de iradiere/Mrad.

Se obține pentru G valoarea:

G (piritinol) = 1,35 molecule / 100 eV

Ca și analiza spectrofotometrică, analiza cromatografică (CSS), organoleptică și determinările de pH pun în evidență fenomene de radioliză dependente de valoarea dozei absorbite. Identificarea unor produși de radioliză s-a făcut prin reacții chimice specifice și prin separare cromatografică.

Analiza cromatografică. Din analiza cromatogramelor prezentate în figurile 8 și 9 rezultă că numărul și intensitatea spoturilor nu se modifică prin iradiere cu doze de pînă la 1 Mrad. Alături

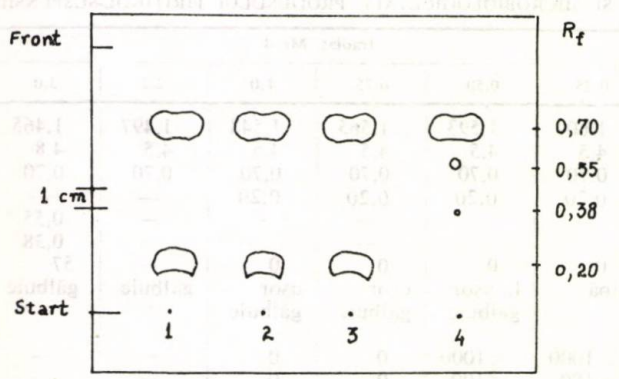


Fig. 8. Cromatograma pe strat subțire pentru piritinol suspensie iradiat la dozele de 0,5 Mrad *2*, 1,0 Mrad *3* și 3 Mrad *4*, comparativ cu produsul neiradiat *1*. (Faza mobilă — sistemul de solvenți I).

de spotul atribuit piritinolului, caracterizat prin valoarea $R_f = 0{,}70$, pe cromatograma probei neiradiate și iradiate la dozele de 0,5 și 1 Mrad (fig. 8) apare și spotul acidului sorbic ($R_f = 0{,}20$).

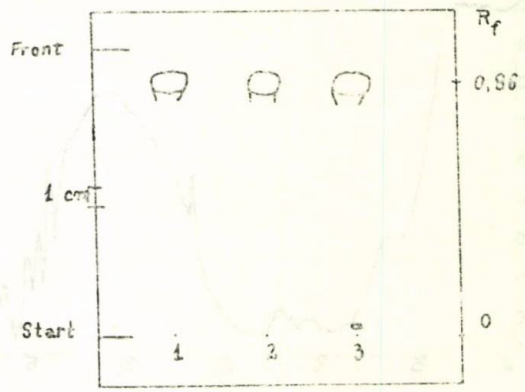


Fig. 9. Cromatograma pe strat subțire pentru piritinol-suspensie iradiat la doza de 1,0 Mrad *2* și 3 Mrad *3*, comparativ cu proba neiradiată *1*. (Faza mobilă — sistemul II de solvenți).

Odată cu creșterea dozei (3 Mrad) au loc fenomene de degradare manifestate prin apariția unor noi spoturi și dispariția sau reducerea intensității (în funcție de cantitatea de probă aplicată pe cromatogramă) spotului corespunzător acidului sorbic. Degradarea acidului sorbic, evidențiată cromatografic, explică scăderea aciditătii produsului iradiat la doza de 3 Mrad (tabelul 2).

Cromatograma probei iradiate la doza de 3 Mrad prezintă urme de compuși carbonilici ($R_f = 0{,}55$), al căror spot s-a vizualizat prin reacția de culoare cu 2,4-dinitrofenilhidrazină (fig. 8).

Analiza apei oxigenate. În urma radiolizei la doza de 3 Mrad se formează apă oxigenată. Spotul atribuit apei oxigenate se caracterizează prin valoarea $R_f = 0{,}38$ (fig. 8) sau $R_f = 0$ (fig. 9), în funcție de sistemul de solvenți folosit. Prin metoda iodometrică s-au putut determina microcantități de apă oxigenată numai în proba iradiată la doza de 3 Mrad (tabelul 2).

Foarte probabil, se formează un număr mult mai mare de produși de radioliză (volatili și nevolatili), dar care nu au putut fi separați și nici identificați din cauza concentrației foarte mici. Pentru aceasta sînt necesare tehnici analitice de mare sensibilitate.

Analiza organoleptică. Rezultatele analizei organoleptice arată că iradierea în prezența aerului modifică culoarea produsului (tabelul 2), modificarea fiind dependentă de valoarea dozei absorbite.

Spre deosebire de proba iradiată în prezența aerului la doza de 1 Mrad, care este ușor gălbuie, iradierea în atmosferă inertă de argon, la aceeași doză, nu induce modificarea culorii, observație ce indică natura oxidativă a proceselor de degradare și faptul că

prezența oxigenului mărește viteza proceselor radiolitice. Între proba-martor, proba iradiată în prezența aerului la doza de 0,25 Mrad și proba iradiată în atmosferă inertă la doza de 1 Mrad nu există diferențe de culoare. Pentru aceste probe nu există diferențe nici în ceea ce privește culoarea sedimentului obținut prin uscare la temperatura camerei.

2. *Evaluarea eficienței antimicrobiene a iradierii*

Rezultatele analizei microbiologice (tabelele 1 și 2) arată că eficiența antimicrobiană a tratării prin iradiere este foarte mare, pentru inactivarea completă a încărcăturii bacteriene și fungice fiind necesare doze relativ mici, dependente de starea fizică a produsului și de valoarea gradului inițial de contaminare microbiană. Astfel, doza minimă de sterilizare are valoarea de 1 Mrad pentru piritinol-substanță, iar pentru piritinol-suspensie valoarea dozei minime de sterilizare este cuprinsă între 250 și 750 krad.

Eficiența bactericidă a iradierii este mult mai mare în sistemele apoase, comparativ cu cele solide, speciile ionice și radicalice rezultate prin radioliza apei fiind responsabile de acest efect.

III. Interpretarea rezultatelor

Din analiza comparativă a dependenței gradului de degradare radiochimică de doza de iradiere (tabelele 1 și 2) rezultă că efectele chimice sînt considerabil mai reduse la iradierea piritinolului în stare solidă decît în suspensie. Diferența de radiosensibilitate este rezultatul influenței stării fizice a produsului, care determină contribuția relativă a efectelor directe și indirecte ale iradierii, deci mecanismul proceselor radiochimice.

Piritinolul este mai susceptibil la iradierea în suspensie datorită contribuției efectului indirect al iradierii. Analiza comparativă prin metode fizice și chimice (dozarea principiului activ, determinarea *p*H-lui, comportarea cromatografică, aprecieri organoleptice, dozarea apei oxigenate formate radiolitic) a probelor neiradiate și iradiate cu doze de pînă la 3 Mrad pune în evidență fenomene de radioliză dependente de valoarea dozei absorbite. Efectele iradierii sînt semnificative la iradierea cu doze mult mai mari decît doza minimă de sterilizare (750 krad). Iradierea la această doză nu induce modificări semnificative din punctul de vedere al compoziției chimice și al proprietăților produsului. Produsul sterilizat la doza de 750 krad se colorează, însă, ușor gălbui. Transformările chimice, deși foarte reduse, uneori sub limita de detecție a metodelor analitice curente, sînt responsabile de ușoara modificare a culorii produsului.

La doze mult mai mari decît doza de sterilizare s-au pus în evidență procese radiolitice (pentru principiul activ și pentru adjuvanți), care determină modificarea compoziției chimice și a proprietăților produsului.

Valorile relativ mici ale degradării radiochimice a piritinolului-suspensie se explică atît prin contribuția efectului direct al iradierii, alături de efectul indirect, prin natura conjugată a moleculei, cît și prin acțiunea radioprotectoare a unor adjuvanți din compoziția preparatului.

Faptul că viteza de degradare radiolitică a piritinolului suspensie dezaerată este mai mică decît în suspensie aerată demonstrează natura oxidativă a proceselor radiolitice. Dintre produșii de oxidare radiolitică s-au identificat produșii carbonilici și apa oxigenată. Foarte probabil, produșii carbonilici se formează prin atacul radicalului oxidant OH asupra grupărilor metil și hidroximetil [7]. A fost investigat, de asemenea și alt proces de degradare, și anume scindarea nucleului piridinic, scăderea absorbenței la $\lambda = 296$ nm fiind o măsură a acestei transformări. Foarte probabil se formează și alți produși, atît prin radioliza substanței active, cît și a adjuvanților, astfel că tabloul proceselor radiolitice este foarte complex.

IV. Concluzii

Pe baza cercetărilor efectuate se pot trage următoarele concluzii:

1. Tehnica itradierii gama s-a dovedit a fi un procedeu de sterilizare foarte eficient, permițînd tratarea în stare ambalată a celor două produse, în cazul cărora metodele clasice de tratament antimicrobian nu sînt adecvate.

2. Piritinolul prezintă stabilitate radiochimică la iradierea în stare solidă, doza minimă de sterilizare fiind mult mai mică decît doza minimă de degradare. Absența modificărilor organoleptice și structurale la doză eficientă face, deci, posibilă sterilizarea prin iradiere.

3. Piritinolul este mai susceptibil la iradierea în suspensie, degradarea fiind dependentă de valoarea dozei absorbite. Procesul de radioliză verifică o lege cinetică de ordinul zero.

Bibliografie

1. RITH, H. N. și SCHUSTER, A.R. Mikrochimica Acta, nr. 6, 1957, p. 840
2. RAO, C. N., „Chemical applications of infrared spectroscopy", Academic Press, New York, 1963.
3. BALABAN, A. T., BANCIU, M. și POGANY, I. „Aplicații ale metodelor fizice în chimia organică", Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1983.
4. OLAFF, H. S., și HAINDI, E. H., Radiation Research, 80, 1979, p. 447.
5. ABOU-SEKKINA, M. M. și ASSAR, S. S., Int. J. Appl. Rad. and Isotopes, 32, 1981, p. 847.
6. ABOU-SEKKINA, M. M., și SAKRAN, M. A., Isotopenpraxis, 21, 1985, p. 281.
7. DARAGIU, E., Teză de doctorat, București, 1986.

Intrat în redacție: 19.IV.1988.

ION MIU
ELENA BUGIU
ANA MUSTEA
MARGA OROIAN
ALEXANDRU SAUCIUC

Protoplastizarea, fuziunea și regenerarea protoplaștilor la *Penicillium chrysogenum*

C.Z.: 615.779.932

În scopul obținerii unei tulpini industriale de Penicillium chrysogenum *cu potențial superior de biosinteză a penicilinei, s-a aplicat o metodă de protoplastizare și fuziune bazată pe utilizarea sucului gastric de* Helix pomatia. *S-a realizat o protoplastizare totală a miceliului și un mare grad de fuziune și recombinare, astfel încît potențialul biosintetic al formelor regenerate a variat între 5 și 125% din acela al formelor parentale. Metoda aplicată oferă posibilitatea perfecționării într-un timp relativ scurt a tulpinilor industriale de* Penicillium chrysogenum, *producătoare de penicilină.*

In order to obtain an industrial strain of Penicillium chrysogenum with a high potential of penicillin biosynthesis, a protoplastisizing and fusion method based on the Helix pomatia gastric juice has been applied. A total plastisizing of the micelle and a high degree of fusion and recombination have been obtained, so that the biosynthetic potential of the regenerated forms by 5—125% as compared to the mother forms varied. The method offers the possibility of optimizing the Penicillium chrysogenum industrial strain which produce penicillin.

Для получения промышленного штамма Penicillium chrysogenum с высоким потенциалом биосинтеза пенициллина был применен метод протопластирования и слияния, основанный на использовании желудочного сока Helix pomatia. Осуществлено полное протопластирование мицелия при высокой степени слияния и рекомбинирования, так что биосинтетический потенциал регенерированных форм составлял от 5 до 125% потенциала первоначальных форм. Примененный метод предоставляет возможность в сравнительно короткое время усовершенствовать промышленные штаммы Penicillium chrysogenum производящие пенициллин.

În mod obișnuit, pentru obținerea de microorganisme de interes industrial, cu potențial biosintetic superior se utilizează tehnici de mutageneză și procedee de selecție mai mult sau mai puțin raționale. În ultimii ani, au fost dezvoltate și aplicate o serie de metode ce au în vedere intensificarea proceselor de recombinare genetică pentru creșterea gradului de variabilitate biochimică în populațiile de celule microbiene importante sub aspect economic.

Fuziunea de protoplaști constituie, deja, un instrument de lucru în genetica microorganismelor și, în multe situații, a răspuns speranțelor cercetătorilor în privința obținerii de microorganisme cu proprietăți utile noi [1]. Izolarea de protoplaști din fungi filamentoși ca *Penicillium chrysogenum* — producător de penicilină — are la bază utilizarea unor complexe enzimatice diferite însă sucul digestiv de *Helix pomatia* s-a dovedit un bun agent litic pentru peretele celular [2]. Protoplaștii au capacitatea de regenerare a peretelui celular și, ulterior, se dezvoltă și multiplică ca niște celule normale. Fuziunea celulelor sub formă de protoplaști urmată de fuziunea nucleelor a două sau mai multe celule constituie fenomene ce se petrec cu o frecvență infinit mai mare decît în condiții naturale. Mai mult, s-a demonstrat că prin fuziunea protoplastică se îndepărtează barierele naturale care fac imposibilă recombinarea interspecifică la bacterii monocelulare, actinomicete și fungi [3].

Fuziunea protoplastică la fungi pare a fi o tehnică excelentă pentru obținerea de heterocarioni interspecifici și facilitează utilizarea ciclului parasexual în situații total neconvenționale [4].

Demonstrarea posibilităților oferite de fuziunea protoplastică în perfecționarea unui microorganism industrial (din grupul fungilor) au făcut-o Hamlyn și Ball [3] la producătorul de cefalosporină — *Cephalosporium acremonium* — obținînd tulpini recombinante ce au cumulat proprietăți de la doi parentali și au manifestat un potențial biosintetic superior cu 40%. Chang [5] a efectuat fuziune de protoplaști la două tulpini de *Pencillium chrysogenum* diferite

Dr. biolog. ION MIU, biolog ELENA BUGIU, biochim. ANA MUSTEA, biolog MARGA OROIAN și chim. ALEXANDRU SAUCIUC, Centrul de Cercetări pentru Antibiotice — Iași.

sub aspectul morfologiei şi al potenţialului biosintetic, rezultatul fiind obţinerea a două clone cu proprietăţi utile superioare parentalilor. Recent, au fost publicate rezultate privind intensificarea procesului de fuzionare a protoplaştilor de *Penicillium chrysogenum* prin aplicarea unor cîmpuri electrice pulsatorii după contactul dielectroforetic al celulelor [6].

Întrucît în literatură nu se întîlneşte o metodă unitară de realizare a protoplastizării, fuziunii şi regenerării protoplaştilor de *Penicillium chrysogenum*, se prezintă în continuare rezultatele obţinute de autori în obţinerea de tulpini înalt producătoare de penicilină prin tehnica recombinării genetice mediate de fuziunea protoplastică.

Partea experimentală

S-a lucrat cu două tulpini de *Penicillium chrysogenum* producătoare de penicilină desemnate ca P-780 şi P-785. Aceste tulpini diferă între ele prin dimensiunea coloniilor, ornamentaţia acestora şi gradul de stabilitate a morfologiei pe mediu solid.

Miceliul vegetativ care a fost supus digestiei enzimatice a fost obţinut prin inocularea cu spori a unui mediu nutritiv bazat pe dextroză, lactoză şi extract de porumb, suplimentat cu extract de levuri 0,1 g % şi *L*-asparagină 0,5 g %.

Creşterea a durat 24 h la 25°C pe agitator rotativ cu 240 r.p.m. şi s-a practicat în flacoane Erlenmeyer de 500 ml încărcate cu 100 ml mediu.

Ca agent litic s-a folosit suc gastric de *Helix pomatia* recoltat după 7 zile de înfometare a melcilor. Sucul a fost în prealabil diluat cu ser fiziologic în raport de 1:1; 5 ml lichid de cultură peste care s-au adăugat 5 ml de soluţie de clorură de sodiu 0,7 M s-au centrifugat timp de 15 min la 3 000 rot./min.

Sedimentul s-a resuspendat în 10 ml soluţie de clorură de sodiu 0,7 M şi s-a centrifugat a doua oară, 20 min la 3 000 rot./min.

Sedimentul s-a reluat în 5 ml soluţie formată din clorură de calciu 6%, manitol 1,4 M şi sulfat de magneziu 1 M. S-au adăugat 5 ml agent litic şi s-a incubat amestecul pentru 2 h în condiţii de agitare uşoară la 25°C; *p*H-ul amestecului a fost 5,6.

La diferite intervale s-au prelevat probe care s-au analizat la microscopul optic.

După realizarea lizei complete a miceliului, s-a centrifugat proba timp de 20 min la 400 rot./min.

Sedimentul s-a reluat în 5 ml soluţie formată din clorură de calciu 0,1 M, manitol 0,7 M şi polietilenglicol 4 000 30%; *p*H-ul amestecului a fost de 7,7.

În acest moment, s-au unit probele specifice celor două tulpini ai căror protoplaşti urmau să fuzioneze şi amestecul rezultat s-a menţinut o oră la temperatura camerei, cu agitare periodică.

După această perioadă, proba s-a centrifugat timp de 20 min la 400 rot./min, iar sedimentul a fost reluat în 10 ml soluţie manitol 0,7 M şi sulfat de magneziu 1 M, s-a centrifugat 20 min la 400 rot/min şi această operaţie de spălare s-a repetat de 3 ori.

După ultima spălare, s-a reluat sedimentul în 5 ml soluţie manitol 0,7 M şi sulfat de magneziu 1 M, s-au efectuat diluţii zecimale folosindu-se aceeaşi soluţie hipertonică de manitol, apoi, din fiecare diluţie s-au etalat cîte 0,2 ml pe suprafaţa mediului nutritiv agarizat dispus în plăci Petri cu diametrul de 80 mm. Se precizează că mediul nutritiv agarizat a fost unul specific tehnologiei, dar suplimentat cu zaharoză 3,6 g%.

După 3 zile de incubare la 25°C, s-a constatat regenerarea protoplaştilor şi, în a 4-a zi, un număr de 60 de colonii au fost pasate prin înţepare pe microcupe de oţel umplute cu mediu agarizat specific. După alte trei zile, microcupele de oţel s-au plasat pe o suprafaţă a unui mediu agarizat inoculat cu *Staphylococcus aureus* în vederea difuzării antibioticului din cupe. Incubarea a durat 24 h la 37°C.

Developarea zonelor de inhibiţie rezultate ca urmare a prezenţei unor cantităţi diferite de antibiotic s-a efectuat prin inundarea suprafeţei mediului solid cu soluţie de 2,6-diclorfenol-indofenol, sare de sodiu, 1%.

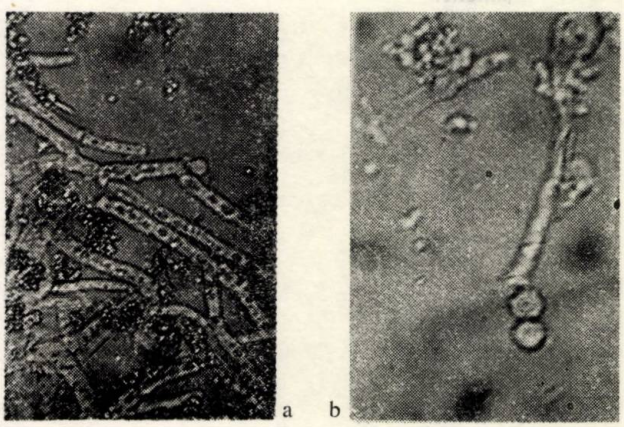
S-au măsurat diametrele zonelor de inhibiţie pentru toate cele 60 de colonii testate şi s-au reţinut pentru testarea în condiţii de biosinteză submersă numai 3—5% dintre colonii, adică acelea care au determinat cele mai mari zone de inhibiţie.

Rezultate şi discuţii

După numai 20 min de incubare a miceliului vegetativ la 25°C în prezenţa agentului litic, s-au observat degradări accentuate ale peretelui celular pe întreg traseul hifelor. În figura 1, se observă cum în interiorul hifelor se diferenţiază formaţiuni sferice, care sînt protoplaşti ce vor trece în faza lichidă, pe măsură ce peretele celular va continua să se degradeze. Tot în figura 1 se observă că este suficientă liza peretelui celular în capătul unei hife şi protoplaştii sînt eliberaţi în afara hifei. Procesul de protoplastizare continuă pînă la completa lizare a miceliului vegetativ.

Tratarea suspensiei de protoplaşti cu polietilenglicol (PEG) se face în scopul aglomerării şi fuzionării conţinutului protoplasmatic al mai multor protoplaşti.

Cu această ocazie, se pune în comun şi materialul genetic reprezentat, în principal, de cromozonii din nucleii celulari.



a b

Fig. 1. Etapele iniţiale ale procesului de liză a peretelui celular şi de formare a protoplaştilor la două tulpini de *Penicillium chrysogenum*.

În figura 2, se observă cum, în această fază, volumul protoplaştilor creşte foarte mult, ca urmare a fenomenului de fuziune mediat de PEG.

O dovadă a frecvenţei ridicate cu care au avut loc fenomenele de fuziune a protoplaştilor şi de recombinare genetică în procesul regenerării pe mediu solid o constituie imaginea din figura 3, unde se observă amplitudinea fenomenului de variabilitate morfologică ce are la bază procesele de crossingover petrecute în faza de mitoză la produşii de fuziune. Se observă cum coloniile diferă între ele din punctul de vedere al

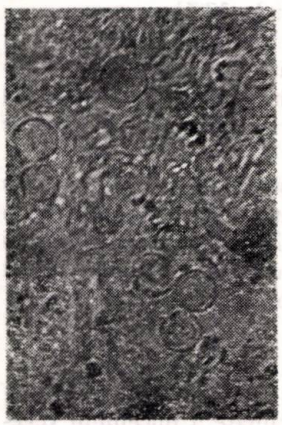


Fig. 2. Forme de fuziune rezultate în urma tratării suspensiei de protoplaşti cu PEG-4 000.

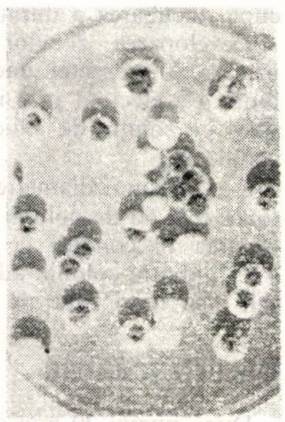


Fig. 3. Aspectul coloniilor rezultate din fuzanţi şi recombinanţi de *Penicillium chrysogenum* P-780 şi P-785.

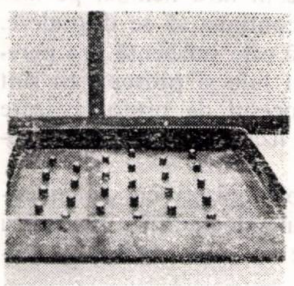


Fig. 4. Pasajul formelor recombinante în microcupe de oţel în vederea testării preliminare a potenţialului biosintetic.

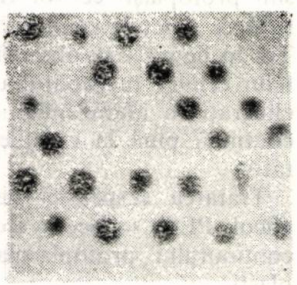


Fig. 5. Dimensiunile zonelor de inhibiţie produse de unele clone recombinante.

dimensiunilor, gradului de sporulare şi ornamentaţiei din zona centrală, în special unde craterele şi umbonul au forme diverse.

În ceea ce priveşte variabilitatea biochimică, sub aspectul potenţialului biosintetic al fiecărei clone testate, în figura 4 se observă că diametrul zonelor de inhibiţie produse de acestea variază în limite foarte largi.

În mărime absolută, aceste zone au variat între zero şi 34 mm, ceea ce este caracteristic pentru o populaţie foarte heterogenă din punct de vedere genetic.

Rezultatele obţinute prin testarea în fermentaţie submersă a potenţialului biosintetic specific clonelor recombinante s-au situat între 5 şi 125% din potenţialul biosintetic al clonelor martor, cu grad redus de variabilitate.

Acest aspect sugerează că fenomenele de recombinare genetică mediate de fuziunea protoplastică au determinat la *Penicillium chrysogenum* o variabilitate morfologică şi biochimică suficient de înaltă pentru a face posibilă obţinerea de tulpini recombinante cu proprietăţi diferite de ale tulpinilor parentale.

Concluzii

S-a aplicat o metodă de protoplastizare şi fuziune la celulele de *Penicillium chrysogenum* bazată pe utilizarea sucului gastric de *Helix pomatia*, care asigură obţinerea unei proporţii ridicate de forme recombinante.

Variabilitatea morfologică şi biochimică realizată în populaţia de celule regenerate a permis obţinerea unor clone cu potenţial de biosinteză a penicilinei superior tulpinilor parentale cu 25%.

Bibliografie

1. PEBERDY, J. F., Enzyme Microb. Technol. 2, nr. 1, 1980, p. 23.
2. HAMLYN, P. F., BRADSHAW, R. E., MELLON, F. M., SANTIAGO, C. M., WILSON, J. M. şi PEBERDY, F. P., Enzyme Microb. Technol. 3, nr. 4, 1981, p. 321.
3. STANBURY, P. F. şi WHITAKER, A., „Principles of Fermentation Technology", Pergamon Press, Oxford, New York, Beijing, Frankfurt, 1984, p. 62.
4. PEBERDY, J. F., EYSSEN, H. şi ANNE, J., Mol. Gen. Genet. 157, 1977, p. 281.
5. CHANG, T. L. şi ELANDER, P. R., Dev., Ind. Micro. 23, nr. 1, 1982, p. 21.
6. GROTH, L., JACOB, H. E., KÜNKEL, W. şi BERG, H., J. Basic Microbiol. 27, nr. 6, 1987, p. 341.

Intrat în redacţie: 31.III.1988

GHEORGHE NECHIFOR
BUJOR ALBU
GEORGETA POPESCU

Membrane în procesele de separare

I. Mecanisme de transport, preparare, caracterizare

C.Z.: 66.066:621.928

Analiza datelor de literatură a permis autorilor prezentarea celor mai importante fenomene care intervin în procesele de separare cu ajutorul membranelor. În această primă parte a lucrării, se pune accentul pe modelele generale de transport prin membrane, stabilindu-se corelații între metodele de preparare și structura chimică a materialelor folosite, precum și a microstructurii sistemului supus separării. Printr-o caracterizare complexă a membranelor, aplicînd diverse tehnici de lucru, se poate stabili domeniul lor de utilizare, în funcție de proprietățile fizico-structurale.

The analysis of the literature data made possible the presentation of the main phenomena occuring in the separation processes with the help of membranes. This first section of the paper deals with the general models of transportation through membranes, establishing correlations among the preparation methods and the chemical structure of the materials and the microstructure of the separated system. By a complex characterization of the membranes, the application domain may be established, according to physical-structural properties.

Анализ литературных данных позволил авторам представить важнейшие явления, участвующие в процессах разделения при помощи мембран. В данной первой части работы подчеркиваются общие методы переноса через мембраны, причем устанавливаются соотношения между методами получения и химической структурой используемых материалов, а также микроструктурой подвергаемой разделению системы. Путем нахождения комплекса характеристик мембран с применением различных техник работы можно определить область их применения в зависимости от физико-структурных свойств.

De la jumătatea secolului trecut, au fost cunoscute unele procese de membrană, precum osmoza și dializa [1]. Membranele folosite au fost la început cele biologice și apoi cele sintetice, de tip celulozic.

Membranele de tip celulozic și-au pus amprenta pe dezvoltarea tehnicilor clasice de separare din chimia coloidală și biochimie, conducînd, în urma unor studii laborioase pentru creșterea performanțelor lor calitative și cantitative [2—5], la apariția proceselor tehnologice implicînd membrane. Astfel, tehnicile de laborator — dializa și osmoza, osmoza inversă și ultrafiltrarea — devin faze-cheie ale proceselor tehnologice de separare din cele mai diverse domenii: chimie, medicină, industrie constructoare de mașini, industrie alimentară și agricultură, microelectronică. Interesul major care se manifestă astăzi pentru procesele de membrană este motivat atît din punct de vedere tehnic, datorită robusteții și flexibilității proceselor de separare și a condițiilor sigure de exploatare, cît și din punct de vedere economic, datorită materiilor prime accesibile la un preț de cost relativ scăzut, investițiilor reduse comparativ cu alte procese de separare, consumului energetic minim, precum și eficienței deosebite a separării.

Ing. chim. GHEORGHE NECHIFOR, fiz. BUJOR ALBU și dr. chim. GEORGETA POPESCU, ICECHIM — București. Centrul de Chimie Fizică.

I. Mecanisme de transport prin membrane

Membrana este un element, activ sau pasiv, de separare a două faze, între care se manifestă transfer de masă [6]. În această definiție, membranele biologice sînt excluse, adjectivul artificial — ce desemnează membranele obținute de către om — fiind subînțeles.

Clasificarea membranelor se face după diverse criterii, bine ilustrate în literatură [7, 8], însă delimitarea generală se poate face între membranele neporoase și cele poroase. În majoritatea cazurilor membranele poroase au pori cu diametrul sub 5 μ.

Modelarea teoretică a transportului prin cele două tipuri de membrane menționate s-a realizat prin adaptarea ecuațiilor de transport de masă pentru procese de tip difuziv și de curgere capilară [9, 10].

1. *Mecanismul de tip difuzional*

Transferul de masă prin membrană se realizează prin difuziune, speciile chimice dizolvîndu-se şi difuzînd în interiorul acesteia, sub acţiunea unei forţe motrice (în cazul obişnuit, aceasta este diferenţa de concentraţie şi/sau de presiune). Fluxul unei specii j prin membrană este exprimat de legea Fick (1):

$$J_j = -\frac{D_j \cdot c_j}{RT} \text{ grad } \mu_j = -\frac{D_j \cdot c_j}{RT}\left(\frac{\partial \mu_j}{\partial c_j} \text{ grad } c_j + V_j \text{ grad } p\right) \quad (1)$$

unde:

D_j reprezintă coeficientul de difuziune a speciei j în membrană;
c_j — concentraţia speciei j în membrană;
μ_j — potenţialul chimic al speciei j;
V_j — volumul parţial molar al speciei j;
p — presiunea aplicată.

Presupunînd că specia chimică dizolvată se află în concentraţie mică, coeficientul de difuziune este independent de concentraţie, iar proprietăţile membranei sînt independente de presiune, ecuaţia (1) se poate scrie în cazul unui singur component, pentru solvent, sub forma:

$$J_1 = -\frac{D_1 \cdot c_1 V_i}{RT\Delta x}\left(\Delta p - \Delta \pi\right), \quad (2)$$

unde: $\Delta x = l_m$ = grosimea membranei şi π = presiunea osmotică.

În cazul solvatului, ecuaţia devine:

$$J_2 = -D_2 \frac{\Delta c_{2m}}{\Delta x} = D_2' K \cdot \frac{\Delta c_2}{\Delta x} \quad (3)$$

unde:

c_{2m} reprezintă concentraţia solvatului în membrană;
$K = c_{2m}/c_2$ — coeficientul de repartiţie.

Fluxul solvatului se poate scrie în mod echivalent:

$$J_2 = c_0 (1 - R) J_1 \text{ şi, respectiv: } J_2 = J_1 c_f$$

unde:

c_0 este concentraţia iniţială a solvatului;
c_f — concentraţia în permeat (solvent ce trece prin membrană);
R — retenţia membranei, reprezentînd procentul de solvat reţinut:

$$R = \frac{c_0 - c_f}{c_0} \quad (4)$$

Dacă se notează în relaţia (2) $-D_1 \cdot c_1 V_1/RT\Delta x$ cu permeabilitatea solventului P_1, aceasta devine:

$$J_1 = P_1 (\Delta p - \Delta \pi) \quad (5)$$

Asemănător, în relaţia (3) $D_2' K/\Delta x$ se notează cu permeabilitatea soluţiei P_2, obţinîndu-se:

$$J_2 = P_2 \Delta c_2 \quad (6)$$

Permeabilitatea solventului se exprimă, de obicei, în $l/zi \cdot m^2 \cdot bar$; pentru membranele curente aceasta are valori cuprinse între 8 şi 16 $l/zi \cdot m^2 \cdot bar$.

Experienţa arată că P_1, P_2 şi R sînt dependente de presiunea efectivă $(\Delta p - \Delta \pi)$ [11]. Retenţia este o funcţie de natura solvatului, iar permeabilitatea este o funcţie Arrhenius de temperatură:

$$P = P_0 \exp(-E_0/RT) \quad (7)$$

unde E_0, energia de activare, este de ordinul a 4—6 $kcal/mol^{-1}$.

2. *Mecanismul de tip curgere capilară*

În acest model se consideră membrana un mediu poros constituit dintr-o multitudine de capilare, interconectate; în acest caz, selectivitatea şi permeabilitatea se obţin plecînd de la raza, numărul şi distribuţia porilor [13].

Pentru solventul pur sau pentru o concentraţie neglijabilă de solvat, fluxul este dat de legea Hagen-Poiseuille [30]:

$$J_1 = \varepsilon_m \cdot \frac{d_p^2}{32\,\eta\,\Delta x}\,\Delta p \quad (8)$$

în care: d_p reprezintă diametrul porilor, iar η — viscozitatea dinamică.

Porozitatea membranei ε_m este dată de relaţia:

$$\varepsilon_m = N \cdot \pi \cdot r \cdot \tau$$

în care N este numărul porilor, $r = d_p/2$, iar τ = factor de sinuozitate.

Relaţia (8) se mai poate scrie sub forma:

$$J_1 = \frac{\Delta p}{R_m} \quad (9)$$

R_m fiind rezistenţa hidraulică a membranei care este descrisă de ecuaţia: $R_m = \dfrac{32\,\eta\,\Delta x}{\varepsilon_m d_p^2}$

În procesele care implică membrane poroase, la suprafaţa lor se formează un strat de solvat care introduce o rezistenţă hidraulică suplimentară, fenomen cunoscut sub denumirea de *polarizare de concentraţie*. În acest caz, relaţia (9) devine:

$$J_1 = \frac{\Delta p}{R_m + R_g} \quad (10)$$

unde R_g reprezintă rezistenţa stratului de gel datorat polarizării de concentraţie.

Pornind de la ecuaţia de bilanţ de masă a solvatului (11):

$$J_1 c_0 - J c_f + D_2 \frac{dc_2}{dx} = 0 \quad (11)$$

şi presupunînd concentraţia solvatului din apropierea membranei drept concentraţie de saturaţie, concentraţia solvatului în membrană rămînînd constantă, fluxul J devine:

$$J = k_d \ln \frac{c_{2s}}{c_0} \quad (12)$$

unde c_{2s} este concentraţia solvatului la saturaţie şi k_d — coeficientul de transfer de masă.

Evident, fluxul va fi o funcţie de regimul de curgere, laminar sau turbulent, caracterizat prin coeficientul de transfer de masă: $k_d = f(R_e, S_c, f_s)$, unde R_e

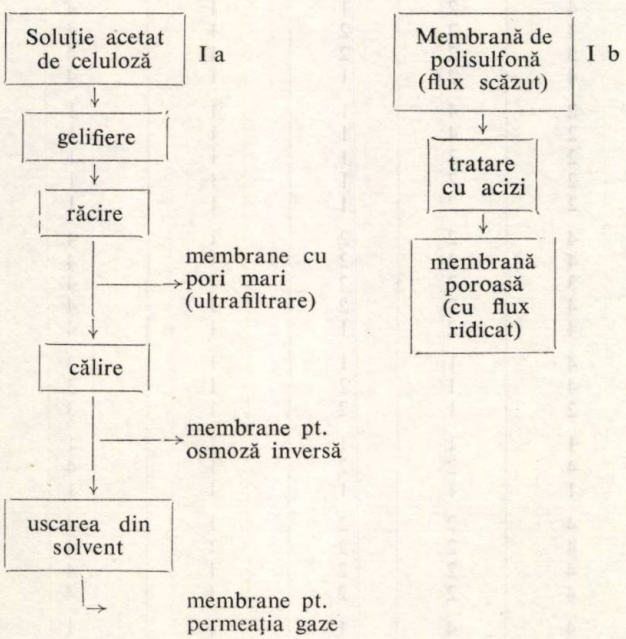
este numărul Reynolds, S_c — numărul Schmidt, iar f_s — factorul de scară.

Polarizarea de concentrație este numai unul dintre fenomenele ce apar în timpul proceselor de separare. Mai pot interveni: *compactizarea membranei*, fenomen datorat micșorării diametrului porilor sub influența presiunii sau degradării chimice [6], sau *colmatarea membranei*, datorată depunerilor de material pe suprafață și/sau în porii membranei, ceea ce conduce la scăderea performanțelor acesteia.

II. Prepararea membranelor

Membranele tehnologice sînt filme polimerice, cu sau fără pori, care pot fi acoperite sau nu cu alte filme active, obținute dinamic sau prin stratificare. Principial, filmele polimerice se pot obține din topitură, din soluție și, foarte rar, prin sinterizare (cazul politetrafluoretilenei) sau formare in situ. Din topitură se pot obține membrane prin injecție sau extrudere-suflare. Filmele din soluție de polimer se transformă în membrane prin îndepărtarea solventului. Această operație se realizează prin: scăderea temperaturii, evaporare, extragere cu nesolvenți pentru polimer.

Cel mai important și interesant proces de obținere a membranelor este cel prin inversie de fază [16]. În schemele I a și I b se arată posibilitatea interconvertirii membranelor, acoperindu-se întreaga gamă a proceselor de separare [15, 16]:



1. *Obținerea membranelor prin inversie de fază*

Procesul de preparare a membranelor prin inversie de fază cuprinde cinci etape: dizolvarea polimerului (polimerilor) într-un solvent sau amestec de solvenți și purificarea soluției; formarea peliculei; îndepărtarea parțială sau totală a unuia sau a mai multor solvenți; inversia de fază și posttratarea. În unele cazuri, nu se efectuează una sau mai multe etape [14].

Dizolvarea polimerului. La prepararea soluțiilor de polimeri se ține, în general, seama de parametrii de solubilitate [17], de interacțiunea polimer — solvent [18] și de masa moleculară a polimerului.

Natura chimică a solventului și polimerului implică uneori utilizarea unui amestec de solvenți pentru dizolvarea polimerului; este bine cunoscut exemplul clasic al dizolvării nitratului de celuloză în amestec de alcool etilic și eter etilic. Soluțiile obținute se supun unei succesiuni de filtrări și dezaerări în vederea purificării.

Formarea peliculei. Cunoașterea comportării reologice a soluțiilor de polimeri este de mare importanță pentru formarea peliculei. Particularitatea esențială a formării peliculelor din soluțiile de polimeri constă în necesitatea asigurării condițiilor de obținere a unei suprafețe netede, încă înainte de a începe întărirea filmului; aici, un rol hotărîtor îl are raportul între viscozitatea și tensiunea superficială a sistemului, pe de o parte, iar pe de altă parte, viteza de întărire a filmului. Uniformizarea suprafeței filmului nu are loc numai sub acțiunea forței gravitaționale, ci se datorește, în principal, tensiunii superficiale [19].

Îndepărtarea solventului. În cazul unei soluții de polimer (P) într-un amestec de doi solvenți (S_1 și S_2), din diagrama de fază înscrisă în figura 1 rezultă următoarele:

— dacă cei doi solvenți s-ar evapora tot timpul, sistemul ar evalua din punctul I la punctul P;

— datorită difuziunii și volatilității diferite a solvenților, drumul ce se parcurge pînă la punctul P trece prin punctul II, în care se separă fazele, apoi prin punctul III, în care întreaga cantitate de solvent (S_2) este îndepărtată și se ajunge în P, unde polimerul este liber de solvenți.

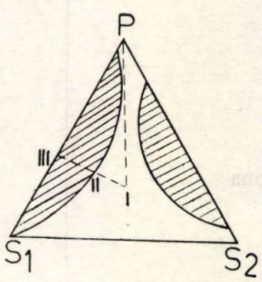


Fig. 1. Diagramă de faze a sistemului ternar: polimer (P) solvent cu volatilitate mare (S_2), solvent cu volatilitate scăzută (S_1).

Inversia de fază. În practica obținerii membranelor prin inversie de fază, coagulantul se introduce în sistem înainte ca evoluția lui să se finalizeze în punctul P. La trecerea solului în gel, are loc o separare tipică de coacervat, indusă prin variația temperaturii sau prin introducerea în sistem a unui solvent slab (nesolvent) pentru polimer, și aceasta din urmă se realizează în trei moduri [14]:

— nesolventul (solventul slab), care acționează ca un agent de umflare sau precipitare, se adaugă la soluția polimeră, trecînd printr-o fază saturată de vapori. Prin acest procedeu se obțin membrane cu pori grosieri și gradient mic de porozitate;

— soluția este formată din trei sau mai mulți componenți, între care și nesolvenți. La alegerea solvenților trebuie ținut seamă de volatilitate (un solvent

termodinamic corespunzător va fi cel cu volatilitate idicată). Membranele obținute astfel au o stabilitate rbună la presiune;

— soluția de polimer este transformată în film, direct sau după o scurtă perioadă de evaporare, prin imersare într-o baie de coagulare ce conține un nesolvent pentru polimer, dar este miscibil cu ceilalți componenți ai soluției. La formarea membranei prin gelifiere, solventul este înlocuit prin difuziunea unui nesolvent. În condițiile date de temperatură și concentrație, sistemul separă fazele în echilibru, iar faza mai bogată în polimer va forma carcasa gelului. Variația concentrației fazei bogate în polimer este un proces continuu, carcasa devenind în timp suficient de rezistentă pentru ca eforturile uzuale aplicate să nu provoace deformări remanente membranei.

Sinereza ce se produce după gelifiere contribuie la eliminarea solventului. Conducerea procesului de gelifiere influențează nu numai caracteristicile fizico-mecanice ale membranei, dar și performanțele procesului de separare.

Posttratarea membranelor. Membranele obținute după inversia de fază au caracteristici de separare care, în general, trebuie corectate. Exemplul clasic este călirea membranelor de acetat de celuloză, în vederea micșorării mărimii porilor și a creșterii rejecției [3]. În practică, posttratarea membranei este o etapă indispensabilă prin care se realizează:

— corectarea defectelor fizico-mecanice, interconvertirea, creșterea performanțelor în separare, prelungirea duratei de viață.

III. Caracterizarea membranelor

Utilizarea membranelor pe scară largă în procesele de separare presupune găsirea metodelor adecvate pentru caracterizarea lor rapidă, eficientă și cît mai

Tabelul 1

REZISTENȚA CHIMICĂ A MEMBRANELOR

Substanțe	Nitrat de celuloză	Celuloză regenerată	Acetat de celuloză	Poliamide	Poliimide	Politetra-fluoretilena	Policlorură de vinil
Eter de petrol	1	1	1	1	1	1	1
Benzen	1	1	1	1	1	1	3
Xilen	1	1	1	2	2	2	3
Cloroform	1	1	4	2	1	1	4
Tetraclorură de C	1	1	4	2	1	1	4
Clorură de metilen	3	1	4	2	2	1	4
Dicloretan	2	1	3	2	2	1	4
Tricloretilenă	2	1	4	2	1	1	4
Alcool etilic	3	1	2	4	1	1	1
Alcool metilic	4	1	2	4	1	1	1
n-propanol	2	1	2	3	1	1	1
izopropanol	2	1	2	2	1	1	1
glicerol	1	1	2	2	1	1	1
Acetona	4	1	4	2	2	1	4
Metil-etil-cetona	4	1	4	2	2	1	4
Metil-izobutil-cetona	4	1	3	2	2	1	4
Ciclohexanonă	4	1	4	2	2	1	4
Diacetonalcool	4	1	4	2	1	1	4
Acetat de metil	4	1	4	1	1	1	3
Acetat de etil	4	1	4	1	2	1	3
Acetat de butil	4	1	2	1	2	1	3
Dietileter	4	1	1	1	1	1	1
1,4-Dioxan	4	1	4	2	2	1	4
Etilenoxid	4	1	1	1	1	1	1
Dimetilformamidă	4	3	4	2	2	1	4
Piridină	4	1	4	2	2	1	4
Dimetilsulfoxid	4	2	4	2	2	1	4
Tetrahidrofuran	4	1	4	2	2	1	4
Acid acetic 100%	4	2	4	4	1	1	1
Acid acetic 10%	1	1	3	1	1	1	1
Acid clorhidric 6N	1	2	3	4	1	1	1
Acid sulfuric 6N	1	2	3	4	1	1	1
Acid azotic 6N	2	2	3	4	1	1	1
Acid clorhidric conc.	4	4	4	4	1	1	1
Acid sulfuric conc.	4	4	4	4	1	1	1
Acid azotic conc.	4	4	4	4	1	1	1
Hidroxid de sodiu 6N	4	4	3	1	1	1	1
Hidroxid de potasiu 6N	4	4	3	1	1	1	1
Hidroxid de amoniu 6N	1	4	3	2	1	1	1

Notă: 1 — fără efect chimic; 2 — ușoară gonflare; 3 — ușor atacat chimic; 4 — dizolvare.

completă. Caracterizarea membranelor presupune parcurgerea următoarelor etape de investigaţie:

— elucidarea structurii chimice a materialului;
— testarea proprietăţilor fizico-mecanice;
— stabilirea distribuţiei mărimii porilor;
— estimarea performanţelor în exploatare.

1. *Structura chimică*

Interacţiunea membranei cu mediul pe care îl separă este elementul de bază care determină performanţele procesului de separare, iar aceasta este determinată de structura chimică a materialului din care este confecţionată membrana. Astfel, este cunoscută acoperirea membranelor din politetrafluoretilenă sau polietersulfonă cu polimeri pe bază de siliciu, proces care conduce la îmbunătăţirea (cu cîteva ordine de mărime) a permeabilităţii oxigenului [14].

Un alt obiectiv important care se are în vedere atunci cînd se alege un material pentru prepararea de membrane este compatibilitatea lui cu diverse medii de lucru [20]. Acest fapt este bine ilustrat de datele înscrise în tabelul 1.

2. *Proprietăţile fizico-mecanice*

Condiţiile tehnologice de exploatare a membranelor (temperatură, presiune, întindere, forfecare, eroziune) impun realizarea unor membrane cu înalte performanţe de separare şi cu deosebite calităţi fizico-mecanice. Alegerea materialelor din care se obţin membranele a fost şi este din ce în ce mai mult o problemă de optimizare, cunoscîndu-se faptul că materialele din care se obţin membrane rezistente din punct de vedere fizico-mecanic (exemplu politetrafluoretilena, polietenele, poliuretanii etc.) au, în general, performanţe scăzute în separare, iar polimerii ce formează pelicule cu rezultate excelente în procesele de separare (derivaţi celulozici, polimeri cu siliciu) sînt deficiente din celălalt punct de vedere. Aceste aspecte au determinat intensificarea cercetărilor în următoarele direcţii:

— obţinerea de noi materiale (polimeri, copolimeri, materiale compozite);
— perfecţionarea tehnicilor de preparare;
— studiul proprietăţilor fizico-mecanice în condiţiile proceselor de separare;
— modernizarea aparaturii de lucru în tehnicile de separare.

3. *Distribuţia mărimii porilor*

Conceptul de distribuţie a mărimii porilor (statistica porilor), introdus de K a r p l u s [14], rămîn — în ciuda unor controverse — elementul de bază în caracterizarea membranelor poroase. Deşi există metode simple de determinare a mărimii porilor [13], abordarea problemei nu este facilă, avîndu-se în vedere caracterul destructiv al acestora şi posibilităţile limitate de a obţine informaţii complete.

Diametrul mediu al porilor se determină prin următoarele tehnici experimentale:

— metoda microscopiei optice [23] sau electronice [14, 24, 25];
— metoda filtrării particulelor coloidale de formă sferică, de mărime şi/sau masă moleculară cunoscută (soli de aur monodisperşi, proteine sau latexuri monodisperse);
— metoda bulei de aer, cunoscută sub numele de metoda „bubblepoint", a unui lichid pur [21, 26] sau a mercurului [27], prin porii unei membrane umectate cu un lichid;
— metoda vitezei de curgere a aerului sau a apei sub o diferenţă constantă de presiune [26, 28, 29].

M e t o d a f i l t r ă r i i p a r t i c u l e l o r c o l o i d a l e. Pentru determinarea capacităţii unei membrane de a reţine o anumită specie moleculară, bine definită ca mărime şi formă (c a r a c t e r i s t i c a d e e x c l u d e r e), se foloseşte frecvent metoda filtrării. În acest scop s-au selecţionat o serie de substanţe cu mase moleculare şi dimensiuni bine cunoscute, ale căror particule au formă sferică, rigidă (tabelul 2).

Tabelul 2

SUBSTANŢE UTILIZATE PENTRU DETERMINAREA DIAMETRULUI MEDIU AL PORILOR

Substanţa	Masa moleculară
Blue dextran	2 000 000
γ-globulina	160 000
Aldolaza	142 000
Colagen	130 000
Tropomiozina	93 000
Dextran 70*	70 000
Albumina (ser bovină)	65 000—67 000
Hemeritrin	66 000
Hemoglobină	64 500—68 000
Ovalbubina	45 000—52 000
Dextran 40	40 000
β-lacto-globulina, pepsina, insulina	35 000
Chimotripsinogen	25 000
Chimotripsina	24 000
Dextran 20	
Tripsina	20 000
Mioglobină	17 800
Ribonucleaza	13 683
Citocrom C	12 400—16 500
Dextran 10	10 000
Glucagon	3 500
Bicitracin	1 411
Vitamin B	1 357
Actinomicin C	1 283
Bromcrezol	690
Sucroză	342
DL-lizină	146
Clorură de sodiu	58,5

* Dextranii 70, 40, 20 şi 10 sînt fracţiuni de dextran, cu molecule de anumite lungimi, aproximate ca izometrice (gheme statistice), fiecare lot obţinut fiind precis caracterizat.

Determinarea diametrului porilor, exprimat prin masa moleculară de siguranţă M^*, se efectuează printr-o serie de experimente de ultrafiltrare, pentru fiecare ultrafiltrare folosindu-se o singură soluţie, ce conţine un component. Pentru fiecare experiment se calculează reţenţia aparentă:

$$R\,\% = 100\left(1 - \frac{c_f}{c_0}\right) \qquad (13)$$

unde: c_0 şi c_f au semnificaţia cunoscută. Din reprezentarea grafică a valorilor $R\%$, obţinute pentru diferiţi solvaţi, în funcţie de masele lor moleculare M, rezultă curbe de tipul celor reprezentate în figura 2.

De obicei, limita de excludere nu este netă, ci variază în anumite limite, adică reținția nu atinge valoarea maximă de 100%. În acest caz, masa molecu-

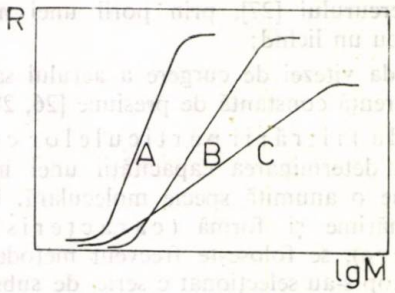


Fig. 2. Caracteristici de excludere ale membranelor: *A*, *B* — membrane cu excludere puternică; *C* — membrană cu excludere difuză, și rejecție scăzută.

culară de siguranță M^* se definește ca masa moleculară corespunzătoare unui coeficient de excludere precizat, de regulă 90% [6].

Metoda bulei de aer. Metoda „bubble-point" (bulei de aer) permite determinarea razei maxime a porilor, însă informațiile oferite de această metodă au un caracter aproximativ. Metoda constă în determinarea presiunii minime necesare ca printr-o membrană poroasă, umectată cu un lichid pur, să apară prima bulă de aer. Presiunea minimă Δp, necesară pentru ca gazul să expulzeze lichidul, de tensiune superficială, σ, din porii considerați cilindrici de rază r, este dată de ecuația Laplace:

$$\Delta p = \frac{2k\sigma \cos\theta}{r} \qquad (14)$$

unde k este un factor de corecție al formei și θ — unghiul de racord.

Pentru membrane cu pori mici care la umectare cu lichide pure (apă, tetraclorură de carbon ș.a.) nu rezistă la presiuni corespunzătoare tensiunii superficiale mari a acestora, se folosesc amestecuri de lichide, cum sînt alcool butilic—apă, cu tensiune superficială mică.

Metoda vitezei de curgere. Metoda se bazează pe legea Hagen-Poiseuille și nu se poate aplica membranelor anizotrope, datorită dificultății de determinare a grosimii suportului, ci numai celor omogene. Presupunînd porii de formă cilindrică, regulată, raza medie a porilor este dată de relația:

$$r = \sqrt{\frac{24 J_v \delta^2 \eta}{\Delta p V p}} \qquad (15)$$

unde:

- δ reprezintă grosimea membranei;
- η — viscozitatea apei la temperatura de lucru;
- V_p — volumul porilor, determinat prin cîntărirea membranei uscate și umectate cu apă.

Metoda microscopiei. Această metodă permite o vizualizare directă a structurii membranei, folosindu-se, în general, microscopia electronică cu baleiaj. Metoda, deși foarte răspîndită astăzi, prezintă și unele dezavantaje: este distructivă, costisitoare, nu este utilizabilă la vizualizarea porilor membranelor fibrilate (acetat de celuloză).

IV. Concluzii

Utilizarea eficientă a membranelor tehnologice în procesele de separare este dependentă de numeroși factori: de structura chimică a polimerului, de natura interacțiunilor în sistemul multicomponent polimer-solvenți care determină alegerea tehnologiei optime de formare a membranelor, precum și de microstructura mediului supus separării.

Mecanismele de transport prin membrană sînt procese complexe, dificil de modelat matematic, care impun multe ipoteze simplificatoare. Cunoașterea lor permite stabilirea de corelații între mărimile fizice specifice structurii membranei și performanțele în aplicare.

Bibliografie

1. FICK, A., Ann. Physic. Chem., **94**, 1855, p. 59.
2. REID, C. E. și BRETON, J. E., J. Appl. Polymer Sci., **1**, 1959, p. 133.
3. LOEB, S. și SOURIRAJAN, S., Adv. Chem., **38**, 1962, p. 117.
4. LOEB, S., Desalination, **1**, 1966, p. 35.
5. MANJIKIAN, S., LOEB, S. și McCUTCHAN, J. M., Brevet francez nr. 1426548, 1965.
6. * * * „Terminology for Pressure Driven Membrane Operation", The European Society of Membrane Science and Technology, 1986.
7. HWANG, S. T. și KAMMERMEYER, K., „Membrane in Separation. Techniques of Chemistry", VIII, John and Sons., New York, 1975.
8. LITEANU, C. și RĂDULESCU, G., „Bazele membranologiei" Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1984.
9. BLATT, W. F., „Membrane Separation Processes", Ed. Meares E.P., Amsterdam, 1976, p. 87.
10. MERTEN, U., Ind. Eng. Chem. Fundamentals, **2**, 1963, p. 229.
11. CARACCIOLO, W. și SMITH, W. G., Office of Saline Water Conference on membrane processes, Roswell, New Mexico, 1970.
12. LONSDALE, H. K., MERTEN, U. și RILEY, M. L., J. Appl. Polymer Sci., **9**, 1965, p. 1 341.
13. PUTILOVA, I. N., „Lucrări practice de chimie coloidală", Ed. Tehnică, București, 1954.
14. KESTING, R. E., „Synthetic Polymeric Membranes", McGraw-Hill Inc., 1971.
15. LEE, C. H., Brevet S.U.A., nr. 4527999, 1985.
16. MALON, R. F., și ZAMPINI, H., Brevet S.U.A. nr. 4472175 și 4486202, 1984.
17. HERBRANDSON, H. și NEUTELD, F., J. Org. Chem., **31**, 1966, p. 1140.
18. OPREA, C. V., BULACOVSCHI, V. și CONSTANTINESCU, Al, „Polimeri. Structură și proprietăți", **2**, Ed. Tehnică, București, 1986.
19. VOLINTIRU, V. și IVAN G., „Introducere în fizico-chimia polimerilor", Ed. Tehnică, București, 1980.
20. * * * Filterprogramm, Sartorius Membranfilter GmbH, R.F.G.
21. BECHHOLD, H., Z. Physik. Chem., **64**, 1908, p. 328.
22. ERBE, R., Kolloid Z., **63**, 1933, p. 277.
23. PREUSSER, H. J., Kolloid Z. Z. Polymere, **250**, 1972, p. 579.
24. PREUSSER, H. J., Kolloid Z. Z. Polymere, **218**, 1967, p. 129; **250**, 1972, p. 133.
25. SPANDAU, H. și KURZ, R, Kolloid Z., **150**, 1957, p. 109.
26. KUHN, A., „Kolloidchemisches Taschenbuch", Akad. Verlagsges, Lepzig, ed. V-a, 1960, p. 95.
27. HONOLD, E. și SKAU, E., Science, **120**, 1954, p. 805.
28. VAN OSS, C. J., în „Progress in Separation and Purification", ed. Perry E. S. and Van Oss C. J., Interscience Publishers, New York, III, 1970, p. 97u.
29. AKOBJANOV, L. și HOWE, E. D., Kolloid Z., **162**, 1959, p. 100.

Intrat în redacție: 11.III.1988

PETRESCU STELIAN
CONSTANTIN CALISTRU

Cercetarea procesului de dizolvare a KCl în soluție de $(NH_4)_2SO_4$

II. Studiul cineticii

C.Z.: 66.061.6:546.32'131

Se prezintă modelarea macrocinetică a procesului de dizolvare a clorurii de potasiu în soluție de sulfat de amoniu. Pe baza cercetărilor experimentale, se stabilesc condițiile în care procesul se desfășoară după un anumit model macrocinetic și influența parametrilor cinetici asupra vitezei procesului global de dizolvare.

The paper presents the macrokinetic modelling of the KCl dissolution in a $(NH_4)_2SO_4$ solution. Starting from the experimental studies, the process conditions for a certain macrokinetic model are established. The paper presents the influence of the kinetic parameters on the dissolution rate the global process.

Представлено макрокинетическое моделирование процесса растворения хлорида калия в растворе сульфата аммония. На основе экспериментальных исследований устанавливаются условия, при которых процесс протекает по данной макрокинетической модели, а также влияние кинетических параметров на скорость суммарного процесса растворения.

Studiul cineticii unui proces chimic reprezintă o etapă importantă a cercetării de inginerie chimică, care conduce la stabilirea influenței parametrilor cinetici asupra vitezei procesului global și a modelului matematic pe baza căruia reactorul sau reactoarele în care se desfășoară acest proces pot fi dimensionate, optimizate și reglate. Una dintre metodele utilizate pentru stabilirea modelelor matematice ale proceselor chimice o constituie modelarea matematică bazată pe modelarea macrocinetică. Modelarea macrocinetică a proceselor chimice se realizează pe baza teoriei macrocinetice a proceselor chimice industriale [1, 2], conform căreia procesul chimic industrial este alcătuit din procese elementare de transformare și transfer. Stabilirea procesului elementar determinant de viteză, cît și a ecuației corespunzătoare constituie modelarea macrocinetică a procesului chimic respectiv.

Literatura de specialitate tratează, în special, cinetica proceselor de dizolvare a sărurilor în apă sau în soluții apoase ale sării care se dizolvă [3—10], puține lucrări se axează pe cinetica dizolvării solidelor care implică un proces de dublu schimb [11—13].

În lucrare se stabilesc modelele macrocinetice posibile după care se desfășoară procesul de dizolvare a KCl în soluție de $(NH_4)_2SO_4$ și, pe baza valorii energiei aparente de activare determinată experimental, se apreciază domeniile pe care procesul se desfășoară după cele trei modele macrocinetice (D_{KCl}, T_{KCl} și $D_{KCl} - T_{KCl}$). Se studiază, de asemenea, influența parametrilor cinetici asupra vitezei procesului global de dizolvare.

Dr. ing. STELIAN PETRESCU și prof. ing. CONSTANTIN CALISTRU, Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.

I. Mecanismul macrocinetic

Fazele reactant utilizate în cadrul acestui proces sînt soluția de sulfat de amoniu și clorura de potasiu solidă.

Masa de reacție la un moment dat este un sistem eterogen, format dintr-o fază lichidă continuă în care se află dispersate granulele de clorură de potasiu. În final, masa de reacție este formată dintr-o singură fază, cea lichidă, care conține ionii K^+, NH_4^+, Cl^- și SO_4^{2-}.

Procesul de dizolvare a clorurii de potasiu în soluție de sulfat de amoniu face parte din cadrul procesului tip dizolvare — reacție. Dat fiind faptul că, în cadrul acestui proces, clorura de potasiu se dizolvă și disociază complet în ioni, procesul se poate identifica cu un proces fizic de dizolvare [14]. Ecuația caracteristică, procesele elementare de transformare care au loc și schema de structură a procesului sînt următoarele:

$$[(NH_4)_2SO_4 + H_2O + A_1^{\cdot}]_l + [KCl + A_2^{\cdot}]_s \rightarrow [K^+ + NH_4^+ + Cl^- + SO_4^{2-} + H_2O + A_1^{\cdot} + A_2^{\cdot}]_l \quad (1)$$

$$KCl_{[]s} \rightarrow KCl_{[]l}. \quad (2)$$

Fig. 1. Schema structurii procesului.

Mecanismul macrocinetic al procesului de dizolvare poate fi redat și prin următoarea schemă structurală:

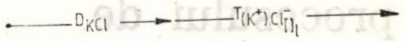


Fig. 2. Schema de structură a procesului.

Procesul de dizolvare a clorurii de potasiu în soluție de sulfat de amoniu este endoterm, prin urmare, structura procesului termic este următoarea:

Fig. 3. Schema de structură a proceselor termice.

II. Modelarea macrocinetică

Pe baza mecanismului macrocinetic reprezentat în figura 3, se deduce că procesul se poate desfășura după următoarele modele macrocinetice simple:

— dizolvare clorură de potasiu;

— transfer clorură de potasiu prin faza lichidă.

Așadar, se admite că procesul de dizolvare a KCl în soluție de sulfat de amoniu este alcătuit din două procese macroscopice elementare: dizolvare KCl și transfer KCl prin faza lichidă. În conformitate cu teoria modelării macrocinetice, se admite că procesul global de dizolvare se poate desfășura după trei modele macrocinetice: dizolvare, transfer sau model combinat dizolvare-transfer.

Procesul, care are loc la suprafața granulei de clorură de potasiu, este alcătuit dintr-un proces elementar de dizolvare, respectiv de trecere a clorurii de potasiu din solid în soluție și un proces elementar de trecere a clorurii de potasiu din soluție pe suprafața cristalului. Ecuația procesului global de suprafață poate fi scrisă sub forma [15, 16]:

$$(-\bar{r}_{KCl}) = K_d - K_i C_i^n \tag{3}$$

unde:

$(-\bar{r}_{KCl})$ este viteza procesului de suprafață;

K_d — constanta procesului direct de dizolvare;

K_i — constanta procesului indirect de dizolvare;

C_i — concentrația clorurii de potasiu la interfața solid — lichid;

n — ordin parțial considerat, în general, egal cu 1.

În cazul în care viteza procesului elementar de dizolvare este mult mai mică decît viteza procesului elementar de transfer a clorurii de potasiu prin faza lichidă:

$$C_i \ll C^e_{KCl}$$

și ecuația (3) devine:

$$(-\bar{r}_{KCl}) = K_d \tag{4}$$

Ecuația (4) reprezintă expresia matematică a modelului macrocinetic dizolvare KCl (D_{KCl}). După cum se poate observa, modelul macrocinetic al procesului este exprimat printr-o ecuație cinetică de ordin zero [15].

Dacă viteza procesului elementar de transfer al clorurii de potasiu prin faza lichidă este mult mai mică decît viteza procesului elementar de dizolvare, concentrația clorurii de potasiu la suprafața de contact a celor două faze devine egală cu concentrația de echilibru și procesul se desfășoară după un model macrocinetic transfer de KCl prin faza lichidă ($T_{KCl_{[l]}}$), a cărui expresie matematică este [2, 15]:

$$\bar{q}_{KCl} = K_l (C^e_{KCl_{[l]}} - C_{KCl_{[l]}}) \tag{5}$$

unde:

K_l este coeficientul individual de transfer de masă prin filmul lichid;

$C^e_{KCl_{[l]}}$ — concentrația KCl la echilibru;

$C_{KCl_{[l]}}$ — concentrația KCl la un moment dat.

În cazul cînd vitezele proceselor elementare de dizolvare și transfer sînt apropiate ca valoare, procesul se poate desfășura după un model macrocinetic combinat dizolvare — transfer clorură de potasiu prin faza lichidă ($D_{KCl} - T_{KCl_{[l]}}$). Pentru a găsi expresia matematică a modelului macrocinetic combinat $D_{KCl} - T_{KCl}$, se pleacă de la ecuațiile fluxului unitar de KCl care a trecut în faza lichidă și, respectiv, a fluxului de KCl transferat:

$$(-\bar{r}_{KCl}) = K_d - K_i \cdot C_i^n \tag{6}$$

$$\bar{q}_{KCl} = K(C_i - C_{KCl}) \tag{7}$$

În regim staționar, fluxurile unitare de masă corespunzătoare procesului elementar de transfer al KCl prin faza lichidă și procesului de suprafață sînt egale:

$$(-\bar{r}_{KCl}) = \bar{q}_{KCl} = (-\bar{r})$$

Explicitînd ecuația (7) în funcție de potențial și scriind ecuația (6) sub altă formă, rezultă:

$$C_i = C_{KCl} = \frac{(-\bar{r})}{K_l} \tag{8}$$

$$-K_i C_i^n = (-\bar{r}) - K_d \tag{9}$$

Înmulțind prima ecuație cu K_i și considerînd $n = 1$, prin însumarea celor două ecuații rezultă:

$$(-\bar{r}) = \frac{K_l \cdot K_d}{K_i + K_l} - \frac{K_i \cdot K_l}{K_i + K_l} \cdot C_{KCl} \tag{10}$$

sau:

$$(-\bar{r}) = \frac{K_l \cdot K_d}{K_i + K_l} \left(1 - \frac{K_i}{K_d} \cdot C_{KCl}\right) \tag{11}$$

Făcînd notațiile:

$$K_1 = \frac{K_l \cdot K_d}{K_i + K_l} \text{ și } K_2 = \frac{K_i \cdot K_l}{K_i + K_l}$$

ecuația (11) devine:

$$(-\bar{r}) = K_1 - K_2 \cdot C_{KCl} \tag{12}$$

III. Studiul influenței parametrilor cinetici asupra vitezei procesului global

1. *Tehnica experimentală*

În scopul determinării influenței factorilor cinetici asupra vitezei procesului global de dizolvare a clorurii de potasiu în soluție de sulfat de amoniu și pentru stabilirea modelului macrocinetic după care se desfășoară procesul în anumite condiții de lucru, s-a utilizat instalația de laborator prezentată în figura 4.

Experimental, s-a lucrat cu clorură de potasiu de puritate p.a., cu granulația $dp = 0{,}225$ mm. Înainte de a fi utilizată, clorura de potasiu a fost uscată la etuvă la temperatura de 110°C, timp de 2 ore și apoi

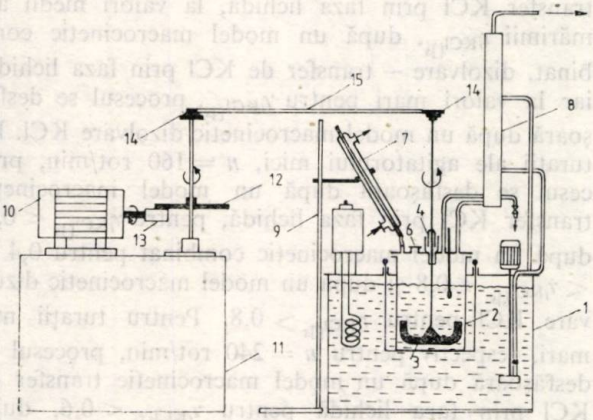


Fig. 4. Schița instalației experimentale.

au fost cîntărite cantități corespunzătoare raportului molar $\dot{X}^0_{(K+)_s} = 0{,}1476$. Parametrii variați în cursul experimentărilor au fost: temperatura ($T = 15$; 25; 35, 45°C), concentrația soluției inițiale de sulfat de amoniu [$\overline{X}^0_{(NH_4)_2SO_4} = 0{,}25$; 0,30; 0,35] și turația agitatorului ($n = 160$; 240; 380 rot/min). În reactor s-au introdus 1 000 g soluție de sulfat de amoniu de o anumită concentrație (specificată mai sus), s-a fixat turația la valoarea prescrisă și s-a adus temperatura soluției la o valoare din intervalul indicat anterior. S-a introdus clorura de potasiu în reactor, pornindu-se în momentul respectiv cronometrul. Preluarea probelor din reactor s-a efectuat după un program stabilit anterior, cu un dispozitiv special. Pentru fiecare curbă cinetică s-au luat minimum cinci probe, la diferite durate ale procesului, analizîndu-se conținutul de potasiu din probe. S-au efectuat cîte trei determinări de concentrație pentru ionul potasiu, pentru fiecare probă, în calculele ulterioare, luîndu-se în considerare media acestor trei determinări.

2. *Rezultate obținute și interpretarea acestora*

Datele experimentale obținute sînt prezentate în tabelele 1—4. Concentrațiile ionului potasiu din aceste tabele sînt exprimate în fracții de masă și s-au determinat prin metoda flamfotometrică.

Ca măsură a evoluției procesului, s-a considerat gradul de transformare al clorurii de potasiu, respectiv $\eta_{KCl_{[]s}}$. Pe baza relației de definiție a acestei mărimi și a ecuației de bilanț a fazei lichide, s-a

Tabelul 1

CONCENTRAȚIA IONULUI POTASIU ÎN FAZA LICHIDĂ FINALĂ, $n = 160$ rot/min. $X^\circ_{(NH_4)_2SO_4} = 0{,}30$

T,°C	τ, min						
	1	3	5	8	12	15	20
15	0,01020	0,02000	0,02090	0,02200	0,02290	0,02310	0,02314
25	—	0,02182	0,02270	0,02309	0,02338	—	0,02380
35	0,01952	0,02309	—	0,02341	—	0,02351	0,02421
45	0,02430	0,02485	0,02490	0,02610	—	0,02600	0,02620

Tabelul 2

CONCENTRAȚIA IONULUI POTASIU ÎN FAZA LICHIDĂ FINALĂ, $n = 160$ rot/min, $T = 25$°C

$\overline{X}^\circ_{(NH_4)_2SO_4}$	τ, min								
	0,5	1	1,5	2,5	3	5	7	15	20
0,25	0,02070	—	0,02140	0,02141	—	0,02150	0,02160	0,02226	0,02147
0,35	—	0,01232	—	—	0,0221	0,02260	—	0,02400	0,02582

Tabelul 3

CONCENTRAȚIA IONULUI POTASIU ÎN FAZA LICHIDĂ FINALĂ, $n = 240$ rot/min, $\overline{X}^0_{(NH_4)_2SO_4} = 0{,}30$

T,°C	τ, min						
	0,5	1	3	5	8	12	15
0,15	—	0,01900	0,02100	—	0,02180	0,02300	0,03310
25	—	0,02120	0,02290	—	0,02330	0,02410	0,02400
45	0,02430	0,02450	0,02480	0,02492	0,02493	—	0,02492

Tabelul 4

CONCENTRAȚIA IONULUI POTASIU ÎN FAZA LICHIDĂ FINALĂ
$X°_{(NH_4)_2SO_4} = 0{,}30$, $T = 25°C$, $n = 380$ rot/min

$\tau°$, min	0,5	2,5	5,0	6,5	10
$\overline{X}_{(K^+)_{2[]l}}$	0,02236	0,02393	0,02427	0,02442	0,02473

obținut pentru $\eta_{KCl_{[]s}}$, următoarea relație de calcul:

$$\eta_{KCl_{[]s}} = \frac{m^0_{[]l} \cdot \overline{X}_{(K^+)_{2[]l}}}{\overline{m}^0_{[]s}\left[\overline{X}^0_{(K^+)_{2[]s}} - \overline{X}_{(K^+)_{2[]l}}\right]} \qquad (13)$$

Rezultatele experimentale obținute au fost prelucrate sub forma curbelor cinetice $\eta_{KCl_{[]s}} - \tau$. În figurile 5—8, sînt redate aceste dependențe.

Pentru studiul influenței temperaturii asupra vitezei procesului global de dizolvare a clorurii de potasiu în soluție de sulfat de amoniu, s-a aplicat metoda secțiunilor orizontale [2]. Utilizînd diagramele din figurile (5) și (6) și aplicînd metoda specificată, s-au obținut pentru mai multe valori ale gradului de transformare al clorurii de potasiu ($\eta_{KCl_{[]s}}$) valori corespunzătoare pentru durata procesului de dizolvare (τ). Aceste valori s-au reprezentat grafic în diagrame $\lg 1/\tau - 1/T$ (fig. 9 și 10).

Din panta dreptelor din figurile 9 și 10, s-au calculat energiile aparente de activare, care sînt redate în tabelul 5.

Tabelul 5

ENERGIA APARENTĂ DE ACTIVARE (cal/mol), $\overline{X}°_{(NH_4)_2SO_4} = 0{,}30$

η, rot/min	$\eta_{KCl[]5}$				
	0,2	0,4	0,6	0,8	0,9
160	5 758	5 758	8 226	10 968	13 710
240	6 169	6 169	6 169	10 511	18 280

Conform acestui tabel și diagramelor din figurile 9 și 10, se poate constata că, la grade de transformare a clorurii de potasiu mici, procesul global de dizolvare se desfășoară după un model macrocinetic transfer KCl prin faza lichidă, la valori medii ale mărimii $\eta_{KCl_{[]s}}$, după un model macrocinetic combinat, dizolvare — transfer de KCl prin faza lichidă, iar la valori mari pentru $\eta_{KCl_{[]s}}$, procesul se desfășoară după un model macrocinetic dizolvare KCl. La turații ale agitatorului mici, $n = 160$ rot/min, procesul se desfășoară după un model macrocinetic transfer KCl prin faza lichidă, pentru $\eta_{KCl_{[]s}} < 0{,}4$, după un model macrocinetic combinat pentru $0{,}4 < \eta_{KCl_{[]s}} < 0{,}8$ și după un model macrocinetic dizolvare KCl pentru $\eta_{KCl_{[]s}} > 0{,}8$. Pentru turații mai mari, respectiv pentru $n = 240$ rot/min, procesul se desfășoară după un model macrocinetic transfer de KCl prin faza lichidă pentru $\eta_{KCl_{[]s}} < 0{,}6$, după un model macrocinetic combinat pentru $0{,}6 < \eta_{KCl_{[]s}} < 0{,}8$, iar pentru $\eta_{KCl_{[]s}} > 0{,}6$, procesul se desfășoară după model macrocinetic dizolvare KCl.

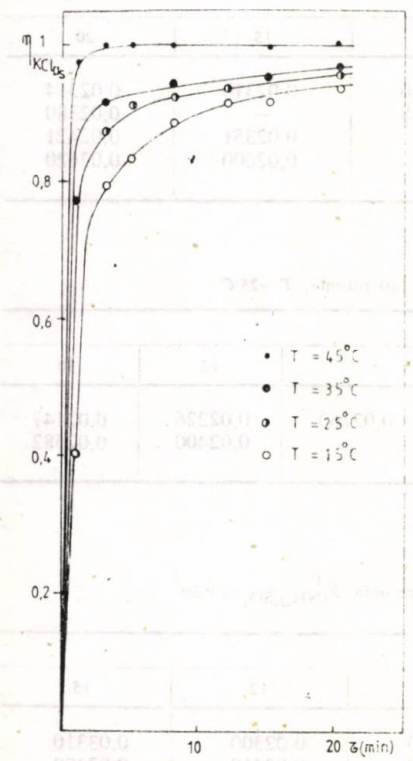


Fig. 5. Dependența $\eta - \tau$, $n = 160$ rot/min, $\overline{X}^0_{(NH_4)_2SO_4} = 0{,}30$.

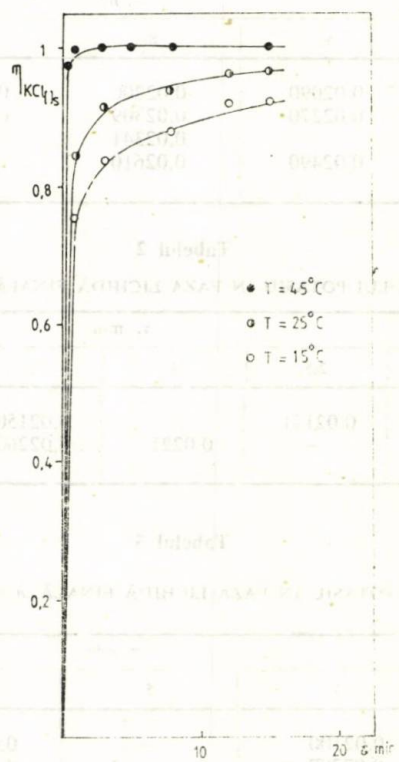


Fig. 6. Dependența $\eta - \tau$, $n = 240$ rot/min, $\overline{X}^0_{(NH_4)_2SO_4} = 0{,}30$.

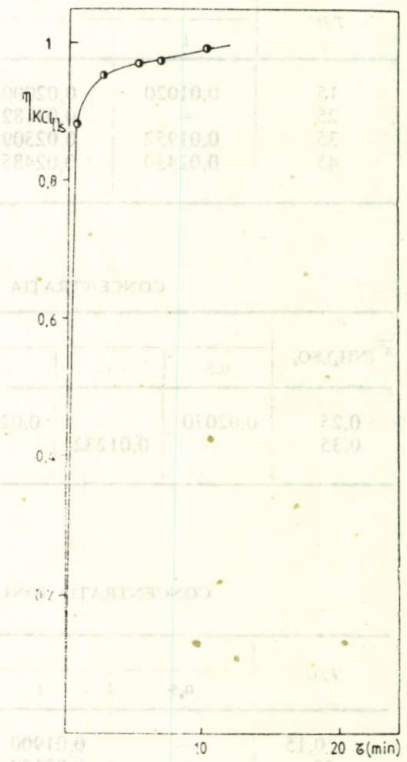


Fig. 7. Dependența $\eta - \tau$, $T = 25°C$, $n = 380$ rot/min. $\overline{X}^0_{(NH_4)_2SO_4} = 0{,}30$.

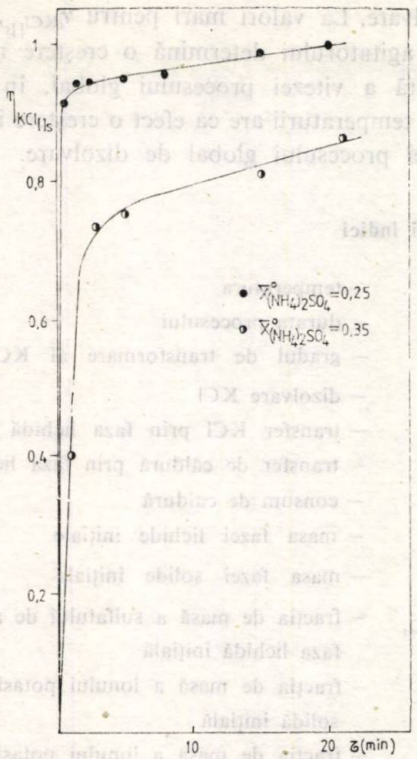


Fig. 8. Dependența $\eta - \tau$, $T = 25°C$, $n = 160$ rot/min.

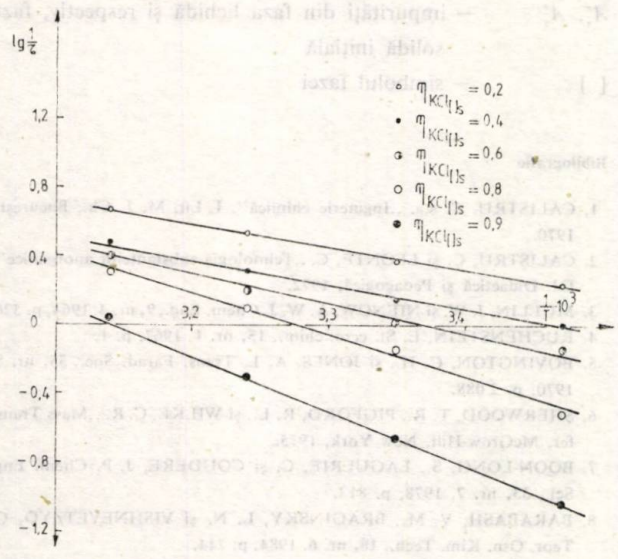


Fig. 9. Variația lg $(1/\tau) - 1/T$, $n = 160$ rot/min, $\bar{X}^0_{(NH_4)_2SO_4} = 0{,}30$.

După cum se poate constata din figurile 5 și 6, temperatura influențează pozitiv viteza procesului global de dizolvare a clorurii de potasiu în soluție de sulfat de amoniu pentru domeniul de variație a parametrilor specificat anterior.

Pentru studiul influenței concentrației soluției inițiale de sulfat de amoniu și a turației agitatorului asupra vitezei procesului global de dizolvare, s-a utilizat, de asemenea, metoda secțiunilor orizontale. Influențele concentrației soluției inițiale de sulfat de amoniu și ale turației agitatorului asupra vitezei pro-

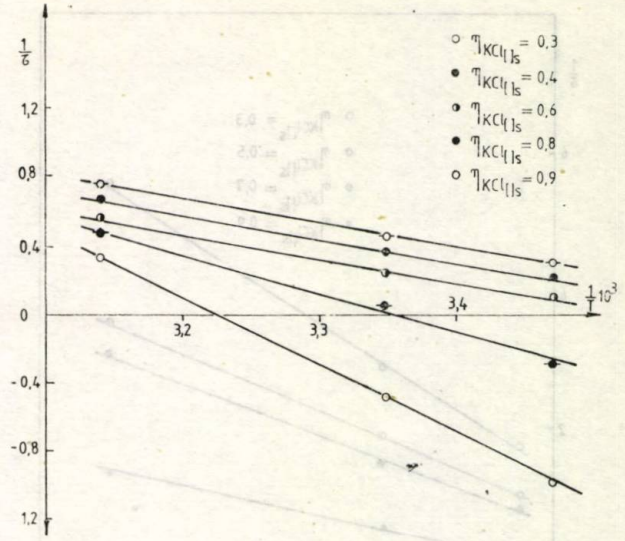


Fig. 10. Variația lg $(1/\tau - 1/T)$, $n = 240$ rot/min, $\bar{X}^0_{(NH_4)_2SO_4} = 0{,}30$.

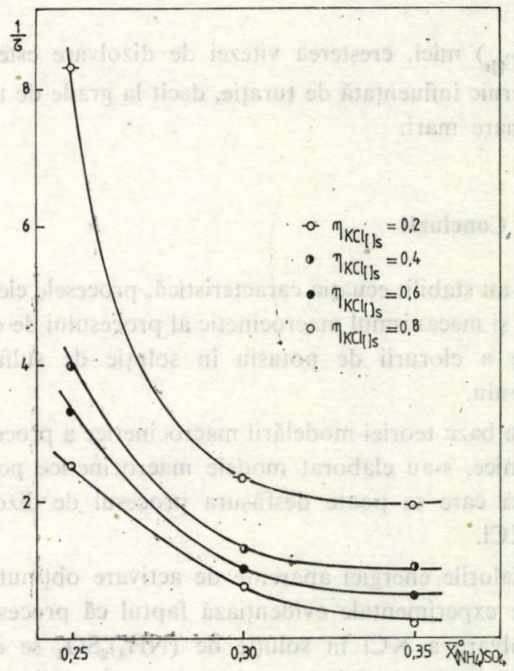


Fig. 11. Variația $(1/\tau - \bar{X}^0_{(NH_4)_2SO_4})$, $T = 25°C$, $n = 160$ rot/min.

cesului global de dizolvare a clorurii de potasiu în soluție de sulfat de amoniu sînt redate prin dependențe de forma: $1/\tau - \bar{X}^0_{(NH_4)_2SO_4}$ (fig. 11) și, respectiv, $1/\tau - n$ (fig. 12).

Din analiza influenței concentrației soluției inițiale de sulfat de amoniu și a turației agitatorului, rezultă că viteza de dizolvare scade cu creșterea concentrației $\bar{X}^0_{(NH_4)_2SO_4}$, scăderea fiind mai accentuată la concentrații mici și grade de transformare ale clorurii de potasiu mici. Turația agitatorului influențează pozitiv viteza procesului global de dizolvare, dependențele $1/\tau - n$ fiind liniare. La grade de transformare

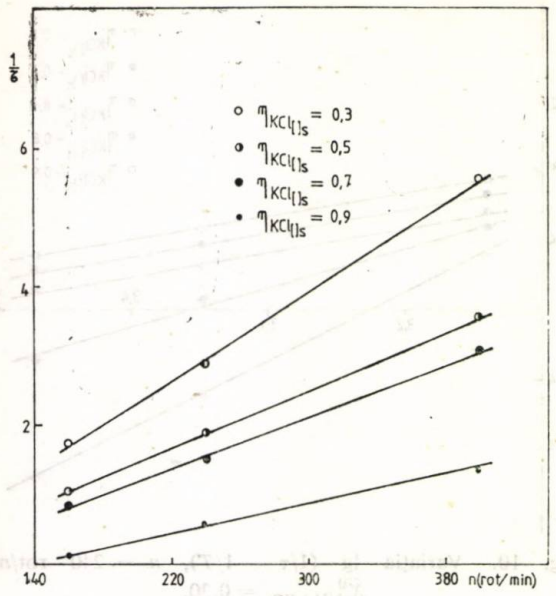


Fig. 12. Variația $(1/\tau - n)$, $T = 25°C$, $\overline{X}^0_{(NH_4)_2SO_4} = 0{,}30$.

($\eta_{KCl_{[]s}}$) mici, creșterea vitezei de dizolvare este mai puternic influențată de turație, decît la grade de transformare mari.

IV. Concluzii

S-au stabilit ecuația caracteristică, procesele elementare și mecanismul macrocinetic al procesului de dizolvare a clorurii de potasiu în soluție de sulfat de amoniu.

Pe baza teoriei modelării macrocinetice a proceselor chimice, s-au elaborat modele macrocinetice posibile după care se poate desfășura procesul de dizolvare a KCl.

Valorile energiei aparente de activare obținute din date experimentale evidențiază faptul că procesul de dizolvare a KCl în soluție de $(NH_4)_2SO_4$ se desfășoară în intervalul de variație a parametrilor după modelul macrocinetic $T_{KCl_{[]l}}$ la valori mici pentru $\eta_{KCl_{[]s}}$, la valori medii pentru $\eta_{KCl_{[]s}}$ după modelul macrocinetic combinat $D_{KCl} - T_{KCl}$, iar la valori mari pentru $\eta_{KCl_{[]s}}$ după modelul macrocinetic D_{KCl}.

În ceea ce privește influența parametrilor cinetici asupra vitezei procesului global de dizolvare, se poate arăta că temperatura și turația agitatorului influențează pozitiv viteza procesului global, în timp ce concentrația inițială a soluției de sulfat de amoniu influențează negativ viteza procesului global de dizolvare a KCl. Se constată că, la valori mici pentru $\eta_{KCl_{[]s}}$, temperatura influențează mai puțin, iar turația influențează mai mult viteza procesului global de dizolvare. La valori mari pentru $\eta_{KCl_{[]s}}$, mărirea turației agitatorului determină o creștere mai puțin însemnată a vitezei procesului global, în timp ce mărirea temperaturii are ca efect o creștere însemnată a vitezei procesului global de dizolvare.

Notații și indici

T	— temperatura
τ	— durata procesului
$\eta_{KCl_{[]s}}$	— gradul de transformare al KCl
D_{KCl}	— dizolvare KCl
$T_{KCl_{[]l}}$	— transfer KCl prin faza lichidă
$T_{Q_{[]l}}$	— transfer de căldură prin faza lichidă
C_Q	— consum de căldură
$m^0_{[]l}$	— masa fazei lichide inițiale
$m^0_{[]s}$	— masa fazei solide inițiale
$\overline{X}^0_{(NH_4)_2SO_4}$	— fracția de masă a sulfatului de amoniu din faza lichidă inițială
$\overline{X}^0_{(K+)_{2[]s}}$	— fracția de masă a ionului potasiu din faza solidă inițială
$\overline{X}_{(K+)_{2[]l}}$	— fracția de masă a ionului potasiu din faza lichidă finală
n	— turația agitatorului
A^{ν}_1, A^{ν}_2	— impurități din faza lichidă și respectiv, faza solidă inițială
[ ]	— simbolul fazei

Bibliografie

1. CALISTRU, C. ș.a. „Inginerie chimică", I, Lit. M. I. Ch., București, 1970.
2. CALISTRU, C. și LEONTE, C. „Tehnologia substanțelor anorganice", Ed. Didactică și Pedagogică, 1972.
3. MULLIN, J. W. și NIENOW, A. W. J. Chem. Eng., 9, nr. 4, 1964, p. 526.
4. RUCHENSTEIN, E. St. cerc. chim., 15, nr. 1, 1967, p. 1.
5. BOVINGTON, C. H., și JONES, A. L. Trans. Farad. Soc., 55, nr. 8, 1970, p. 2 088.
6. SHERWOOD, T. R., PIGFORD, R. L., și WILKE, C. R. „Mass Transfer, McGrow-Hill, New York, 1975.
7. BOON-LONG, S., LAGUERIE, C. și COUDERE, J. P. Chem. Eng. Sci., 33, nr. 7, 1978, p. 813.
8. BARABASH, V. M., BRAGINSKY, L. N. și VISHNEVETZYO, O. Teor. Osn. Kim. Tech., 18, nr. 6, 1984, p. 744.
9. INOUE, A., și TSUJINO, T. Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 23, nr. 1, 1984, p. 122.
10. TROMBOUZE, P., VAN LANDEGHEM., H., și VAUQUIER, J. P., Les reacteurs chimiques, Ed. Tech. Paris, 1984.
11. CALISTRU, C., LEONTE, C. și PETRESCU, S. Al III-lea Simpozion de ingineria proceselor chimice, Piatra Neamț, 1983, p. 57.
12. CALISTRU, C., PETRESCU, S. și TORDAI, E. Bul. șt. Institutul Politehnic — Iași, 1984, p. 30.
13. PETRESCU, S. Teză de doctorat, Instit. Politehnic Iași, 1987.
14. PETROV, M., MIKHILEV, L., și KOUKOUCHKINE, Y. „Chimie minérale", Ed. MIR, Moskova, 1984.
15. BARTON, A. F. M., și WILDE, H. M. Trans. Farad. Soc., 67, nr. 21, 1971, p. 3 590.
16. MUNTEANU, M. Teză de doctorat, Instit. Politehnic Cluj-Napoca, 1984.

Intrat în redacție: 17.VIII.1987

IOAN CUPTOR

Proiectarea condensatoarelor pentru amestec de vapori în prezență de gaze necondensabile în vacuum

C.Z.: 66.048.28(083.9)

Lucrarea prezintă metoda de dimensionare tehnologică a condensatoarelor în care condensează un amestec de vapori în prezență de gaze necondensabile în vacuum.

The paper presents the method of the technological dimensioning of condensers for vapour mixtures in the presence on uncondensable gas in vacuum.

В работе представлен метод технологического определения размеров конденсаторов, в которых конденсируется смесь паров в присутствии неконденсируемых в вакууме газов.

În industria de prelucrare a țițeiului, la vîrful coloanelor de fracționare în vid se lucrează la o presiune scăzută (vacuum), pentru menținerea unei temperaturi în zona de vaporizare a coloanei care să nu ducă la cracarea produsului în cuptor.

Presiunea scăzută la vîrful coloanei se realizează printr-un sistem de vacuum, compus din condensatoare și ejectoare cu abur legate în serie, sau pompă de vid. Vidul realizat este în funcție de temperatura apei de răcire și este, de obicei, între 35 și 60 mm Hg abs, cînd se face răcirea cu apă recirculată și amestecul de vapori intră din coloană direct în condensator.

Se pot realiza o presiune mai mică pe coloană și o creștere a presiunii în precondensator dacă se trag vaporii din vîrful coloanei cu un ejector și se trimit apoi în circuitul normal de condensare, sistem care poartă denumirea de „booster". Prin acest sistem se consumă o cantitate mare de abur la ejectorul „booster" și se mărește, de asemenea, cantitatea de apă de răcire. De aceea, sistemul se aplică numai atunci cînd se urmărește un vid mai avansat.

Schema de realizare a vidului (fig. 1) este prevăzută cu un condensator S_1 în care intră vaporii din vîrful coloanei de vid cu temperatura de 65—100°C.

Produsul de vîrf al coloanei de vid este format din abur, aer fals pătruns în sistem, ca urmare a neetanșeităților, gaze de descompunere și motorină de vid antrenată.

De la vîrful coloanei, vaporii intră în condensatorul S_1, unde condensează motorina antrenată și o parte însemnată de abur. Gazele necondensabile și aburul necondensat se trag cu ajutorul ejectorului E_1 și se trimit în condensatorul S_2, unde presiunea amestecului crește. Din condensatorul S_2, gazele necondensabile sînt trase cu ejectorul E_2 și împinse în condensatorul S_3. Din condensatorul S_3 necondensabilele

Ing. IOAN CUPTOR, Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Rafinării — Ploiești.

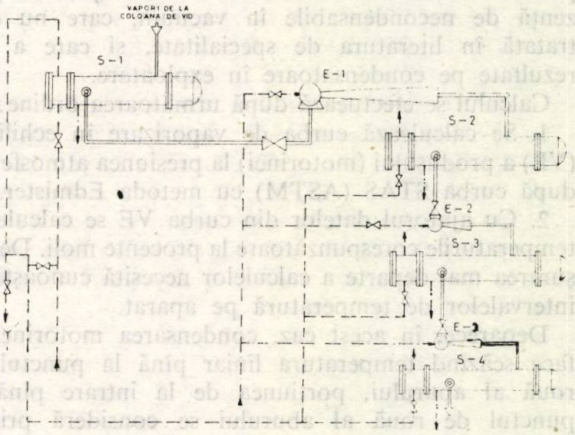


Fig. 1. Schema sistemului de vacuum:
S — condensator; E — ejector; — — — apă de răcire; —.—.—.— abur; —..—..— condens; ═══ vapori.

sînt trase cu ajutorul ejectorului E_3 și trimise în condensatorul S_4, în care se atinge o presiune puțin peste presiunea atmosferică, astfel că gazele necondensabile și o parte de abur necondensat se eșapează în atmosferă.

Pentru economie de apă de răcire, la condensatoarele S_2, S_3, S_4 se folosește apa care iese de la precondensatorul S_1. Condensatul de la toate condensatoarele se colectează în cuva barometrică (vas separator).

Pentru o bună realizare a vidului dorit în coloană și un consum redus de abur și apă, căderea de presiune în precondensator trebuie să fie de 3—5 mm Hg și la condensatoarele următoare de 5—9 mm Hg.

Mecanismul condensării

Proiectarea condensatoarelor în care condensează vaporii dintr-un amestec de vapori în prezență de necondensabile este mai complicată decît pentru condensarea de vapori fără necondensabile.

Pe scurt, mecanismul condensării vaporilor în prezență de necondensabile se prezintă astfel:

Vaporii condensează la punctul de rouă formînd o peliculă pe tub. În jurul peliculei, se formează un film din gazul necondensabil, prin care vaporii trec prin difuziune, pentru a condensa în filmul de lichid al condensatului de pe tub. La vîrful coloanelor de fracționare rezultă, în general, vapori la punctul de condensare (rouă). La coloanele de distilare în vacuum, așa cum s-a spus, în amestecul de vapori și gaze necondensabile este și abur. Aburul, pînă la punctul lui de rouă, va fi considerat necondensabil, împreună cu restul de gaze, și numai după punctul de rouă va fi considerat condensabil.

Metode de calcul

Metoda de calcul publicată de Colburn și Hougen [1] și aplicată pentru condensarea vaporilor unui singur component în prezență de necondensabile s-a dovedit a fi indicată și pentru condensarea unui amestec de vapori formați din mai mulți componenți [2].

În această lucrare, se prezintă metoda de calcul pentru condensarea unui amestec de vapori în prezență de necondensabile în vacuum, care nu este tratată în literatura de specialitate, și care a dat rezultate pe condensatoare în exploatare.

Calculul se efectuează după următoarea ordine:

1. Se calculează curba de vaporizare în echilibru (VE) a produsului (motorinei) la presiunea atmosferică după curba STAS (ASTM) cu metoda Edmister.

2. Cu ajutorul datelor din curba VE se calculează temperaturile corespunzătoare la procente moli. Desfășurarea mai departe a calculelor necesită cunoașterea intervalelor de temperatură pe aparat.

Deoarece, în acest caz, condensarea motorinei se face scăzînd temperatura liniar pînă la punctul de rouă al aburului, porțiunea de la intrare pînă la punctul de rouă al aburului se consideră primul interval.

De la punctul de rouă al aburului, pînă la ieșirea din aparat, condensarea nu se mai face liniar și, deci, sînt necesare domenii mai înguste care se stabilesc de 1—2°C.

3. Se calculează punctul de rouă al aburului:

Se determină presiunile parțiale ale produsului și necondensabilelor P_{Hc} și P_{Nc}.

Se fac încercări luînd procente moli de produs și stabilind temperaturile corespunzătoare la presiunea atmosferică.

Din diagrama presiunilor de vapori pentru hidrocarburi, se citește temperatura de fierbere la presiunea parțială a motorinei la procentul de condensat stabilit, care este și temperatura pe sistem.

Din tabelele pentru abur saturat, se ia presiunea de vapori a apei la temperatura din sistem.

Presiunea parțială a aburului la temperatura din sistem se calculează cu relația:

$$P_{ab} = P_t - (P_{Hc} + P_{Nc}), \text{ at.} \qquad (1)$$

Se înscriu pe ordonată temperaturile stabilite în sistem, iar pe abscisă presiunile parțiale ale aburului din sistem și presiunea de vapori a apei din tabele. Locul unde se intersectează cele două curbe reprezintă punctul de rouă al aburului.

Cînd nu se dispune de curba de distilare a motorinei, calculul punctului de rouă al aburului se poate efectua (din calculele de verificare a rezultat că motorina condensează aproape total pînă la punctul de rouă al aburului în precondensator) astfel:

Se calculează presiunea parțială a aburului în sistem, considerînd că toată motorina a condensat.

La presiunea parțială a aburului calculată se caută temperatura corespunzătoare în tabelul presiunilor de vapori ale apei. Temperatura găsită este temperatura punctului de rouă al aburului.

4. Se calculează compoziția amestecului de la punctul de rouă al aburului pînă la ieșirea din aparat.

Deoarece cantitatea de motorină necondensată la punctul de rouă al aburului este neglijabilă, pentru simplificarea calculului ce consideră amestecul format din abur și necondensabile.

5. Se calculează bilanțul termic pe intervale.

6. Se fixează temperaturile de intrare și ieșire ale apei pe intervale.

Cunoscînd temperaturile pe sistem între intervale și temperatura apei se calculează media logaritmică a diferențelor de temperatură Δt.

În funcție de căldura preluată de produs determinată anterior la bilanțul termic, se calculează cantitatea de apă de răcire cu relația:

$$G_{apă} = \frac{q_t}{t_2 - t_1}, \text{ kg/h} \qquad (2)$$

unde:

q_t este fluxul de căldură schimbată, kcal/h;
t_1 — temperatura de intrare a apei în aparat, °C;
t_2 — temperatura de ieșire a apei din aparat, °C.

Calculul lui Δt se face pe intervale considerînd curgerea în contracurent.

Temperatura apei la intrare în interval se calculează cu relația:

$$t_w = t_2 - \frac{q_1}{q_t}(t_2 - t_1), \text{ °C} \qquad (3)$$

Primul interval pentru care se determină Δt se consideră de la intrare în aparat (T_1) pînă la punctul de rouă al aburului (T_2).

$$T_1 \longrightarrow T_2$$

$$\frac{t_2}{\Delta t_1} \longleftarrow \frac{t_w}{\Delta t_2}$$

$$\Delta t_{m1} = \frac{\Delta t_1 - \Delta t_2}{2{,}3 \log \frac{\Delta t_1}{\Delta t_2}}, \text{ °C}$$

Se calculează Δt_{m2} pentru intervale de condensare, de la punctul de rouă al aburului, pînă la ieșire din aparat pentru intervale cît mai înguste.

Cu datele obținute pe intervale, se calculează:

Δt_m pe aparat.

$$\Delta t_m = \frac{q_1 + q_2}{\frac{q_1}{\Delta t_{m1}} + \frac{q_2}{\Delta t_{m2}}}, \text{ °C} \qquad (4)$$

7. Se admite un coeficient global de schimb de căldură şi se determină suprafaţa aparatului:

$$A = \frac{q_t}{K_m \Delta t_m}, \text{ m}^2 \qquad (5)$$

unde:

K_m este coeficientul global de schimb, kcal/m²h°C, admis;

A — suprafaţa condensatorului, m².

8. Se calculează coeficientul de schimb în ţevi. Secţiunea unui pas în ţevi:

$$a_t = \frac{N \cdot a'_t}{n}, \text{ m}^2 \qquad (6)$$

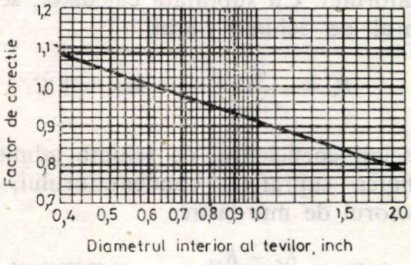
Viteza de masă în ţevi:

$$G_t = \frac{G_{\text{apă}}}{a_t}, \text{ kg/m}^2\text{h} \qquad (7)$$

Viteza liniară:

$$V = \frac{G_t}{3600 \cdot \rho}, \text{ m/s} \qquad (8)$$

Din graficul prevăzut în figura 2, în funcţie de viteză, se determină coeficientul parţial de schimb de căldură α_i pentru apă.



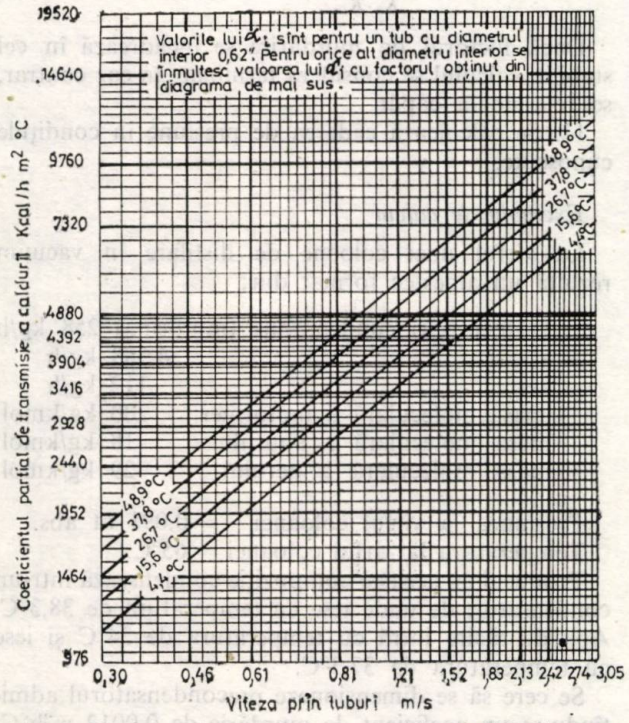


Fig. 2. Coeficientul parţial de transmisie a căldurii pentru apă (în ţevi) [2].

Se face corecţia raportînd coeficientul la suprafaţa exterioară a tubului:

$$\alpha_{i0} = \alpha_i \cdot \frac{d_i}{d_0}, \text{ kcal/m}^2\text{h°C}. \qquad (9)$$

9. Se stabileşte compoziţia molară la intrare în aparat. Cu această valoare, se calculează coeficientul parţial de schimb α_e pentru acest punct, folosind diagrama din figura 3.

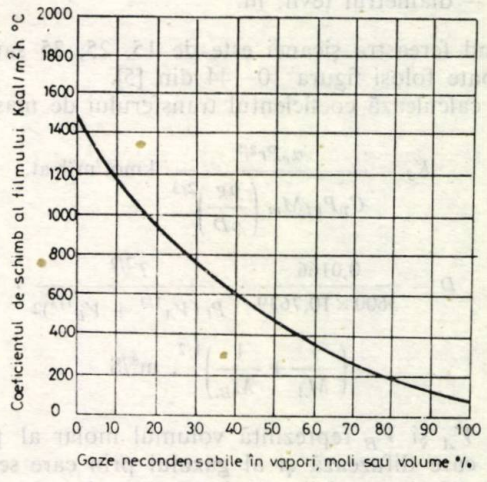


Fig. 3. Coeficientul de condensare pentru vapori şi gaze necondensabile [4].

Pentru acest interval, la intrare, se calculează coeficientul global de schimb de căldură astfel:

$$\frac{1}{\frac{1}{\alpha_e} + \frac{1}{\alpha_{i0}}} = K_c, \text{ kcal/m}^2\text{h°C} \qquad (10)$$

Pentru sfîrşitul primului interval se ia coeficientul de schimb pentru gaze calculat la punctul de rouă al aburului.

Media coeficientului de la intrare şi cel de la ieşire din interval reprezintă valoarea cu care se determină suprafaţa de schimb de căldură pentru intervalul respectiv.

10. Se calculează suprafaţa de schimb de căldură pentru domeniul de la punctul de rouă al aburului pînă la ieşire din aparat.

Se calculează coeficientul de schimb pentru amestecul gazos:

$$G_s = \frac{W}{a_s 3600}, \text{ kg/m}^2\text{s} \qquad (11)$$

$$a_s = \frac{D_s \cdot C \cdot B}{P_T}, \text{ m}^2$$

Coeficientul de schimb de căldură cînd şicana este cu fereastra de circa 25% din secţiunea mantalei aparatului se calculează cu relaţia [3]:

$$\alpha_e \frac{d_e}{k} = 0{,}36 \left(\frac{G_s d_e}{\mu_g}\right)^{0{,}55} P_r^{1/3} \left(\frac{\mu}{\mu_p}\right)^{0{,}14} \qquad (12)$$

$$P_r = \frac{c_p \mu_g}{k_s} \qquad (13)$$

d_e = diametrul echivalent, m

$d_e = 1{,}273\frac{S^2}{d} - d$, pentru dispunerea țevilor în pătrat

$d_e = 1{,}1\frac{S^2}{d} - d$, pentru dispunerea țevilor în triunghi.

unde:

S este distanța între axele țevilor, m;
d — diametrul țevii, m.

Cînd fereastra șicanei este de 15, 25, 35 sau 45% se poate folosi figura 10—44 din [5].

Se calculează coeficientul transferului de masă, kg.

$$K_g = \frac{\alpha_e Pr^{2/3}}{C_p P_{gf} M_m \left(\frac{\mu g}{\rho D}\right)^{2/3}} \text{ kmol/m}^2\text{h at.} \qquad (14)$$

$$D = \frac{0{,}0166}{3600 \times 10{,}7639} \cdot \frac{T^{3/2}}{P_t (V_A^{1/3} + V_B^{1/3})^2} \cdot \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)^{1/2}, \text{ m}^2/\text{S} \qquad (15)$$

unde V_A și V_B reprezintă volumul molar al produsului care difuzează și al gazului prin care se realizează difuziunea și se calculează din volumele atomice cuprinse în tabelul 1.

Tabelul 1

VOLUME ATOMICE [2]

Oxigen	7,4
Carbon	14,8
Hidrogen	3,7
Aer	29,9

Cantitatea de căldură care străbate filmul de gaz (suma între cantitatea de căldură sensibilă transferată în faza gazoasă datorită diferenței de temperatură între cea a gazului și a filmului de condensat $(T_g - T_c)$ și cantitatea de căldură corespunzătoare latentei transferată prin difuziune din faza vapori în filmul de condensat, trebuie să fie egală cu cantitatea de căldură preluată de apa de răcire și cu cantitatea de căldură formulată în termeni ai coeficientului global (K) de schimb de căldură.

Pentru fiecare interval de temperatură fixat se stabilește egalitatea:

$$\alpha_e(T_g - T_c) + K_g \lambda M_v (P_v - P_c) = \alpha_{i0}(T_c - t_w) = K(T_g - t_w) \qquad (16)$$

unde:

T_g este temperatura amestecului în zonă, °C;
T_c — temperatura filmului de condensat, °C;
M_v — masa moleculară a vaporilor, kg/kmol;
λ — căldura latentă a vaporilor, kcal/kg;
P_v — presiunea parțială a vaporilor în amestecul de gaze, at;
P_c — presiunea parțială a vaporilor în filmul de condensat, at.

Se calculează $P'_g = P_t - P_c$, (presiunea parțială a necondensabilelor în filmul de condensat:

$$P_{gf} = \frac{P'_g - P_g}{2{,}3 \log \frac{P'_g}{P_g}}, \text{ at} \qquad (17)$$

P_g — presiunea parțială a necondensabilelor în faza gazoasă $= P_t - P_v$, at.

Se presupune temperatura condensatului, T_c astfel ca ecuația (16) să se egaleze.

Pentru fiecare valoare presupusă pentru T_c, se calculează o nouă valoare P_{gf}.

Cînd ecuația s-a egalat, se calculează $K\Delta t$, care este media aritmetică a celor două egalități:

$$K\Delta_t = \frac{\alpha_e(T_g - T_c) + K_g M_v \lambda (P_v - P_c) + \alpha_{i0}(T_c - t_w)}{2} \qquad (18)$$

Se calculează:

$$K = \frac{K\Delta_t}{T_g - t_w}, \quad \text{kcal/m}^2\text{h°C} \qquad (19)$$

11. Valorile obținute se înscriu într-un tabel în care se stabilește suprafața curată a acestui interval.

Suprafața însumată reprezintă suprafața totală a condensatorului. Cu suprafața calculată, se stabilește coeficientul de schimb curat.

$$K_c = \frac{q_t}{A\Delta_{tm}}, \quad \text{kcal/m}^2\text{h°C} \qquad (20)$$

Cunoscînd coeficientul de schimb admis inițial la determinarea suprafeței condensatorului, se calculează factorul de murdărire:

$$R_m = \frac{K_c - K_m}{K_c \cdot K_m}; \quad \text{m}^2\text{h°C/kcal} \qquad (21)$$

Dacă factorul de murdărire se încadrează în cel stabilit, calculul se consideră terminat; în caz contrar, se reia de la capăt.

12. Se calculează căderea de presiune în condițiile cunoscute.

Exemplu de calcul

La vîrful unei coloane de distilare în vacuum rezultă un amestec format din:

— hidrocarburi condensabile (motorină)	258 kg/h
— abur	4 588 kg/h
— aer	112 kg/h
— masa moleculară a motorinei	200 kg/kmol
— masa moleculară a aburului	18 kg/kmol
— masa moleculară a aerului	29 kg/kmol.

Presiunea la vîrful coloanei = 0,091 at abs.
Temperatura la vîrful coloanei = 65°C.

Produsul cu această compoziție condensează într-un condensator, de unde iese cu temperatura de 38,3°C. Apa de răcire intră cu temperatura de 34°C și iese cu temperatura de 37,3°C.

Se cere să se dimensioneze precondensatorul admițîndu-se un coeficient de murdărie de 0,0012 m²h°C/kcal.

Se consideră că nu se cunoaşte curba de distilare a motorinei antrenate şi se calculează punctul de rouă al aburului, considerînd că în acest punct, practic, toată motorina este condensată:

Produs	kg/h	kg/kmol	kmol/h	Y_{mi} fr. molară
Abur	4 588	18	254,9	0,985
Aer	112	29	3,862	0,015
			258,762	1,000

$P_{ab} = 0{,}985 \cdot 0{,}091 = 0{,}089635$ at abs.

Din tabele la presiunea de 0,089635 at abs. se găseşte temperatura de 43,33°C care este şi punctul de rouă al aburului.

Calculul compoziţiei amestecului de la punctul de rouă al aburului pînă la ieşirea din aparat se efectuează astfel:

Punctul la care temperatura în aparat este $T_g = 42$°C.

$$P_{ab} = 0{,}08360 \text{ at abs.}$$

$$\frac{x}{3{,}862 + x} \cdot 0{,}091 = 0{,}08360$$

$x = 43{,}63$ kmoli/h abur $= 43{,}63 \times 18 =$

$= 785$ kg/h vapori de apă

$4\,588 - 785 = 3\,803$ kg/h condens

$T_g = 41$°C; $P_{ab} = 0{,}07931$ at abs.

$$\frac{x}{3{,}862 + x} \cdot 0{,}091 = 0{,}07931 \text{ at abs}$$

$x = 26{,}2$ kmoli/h $= 26{,}2 \times 18 = 472$ kg/h vapori de apă

$4\,588 - 472 = 4116$ kg/h condens

$T_g = 40$°C; $P_{ab} = 0{,}0752$ at. abs.

$$\frac{x}{3{,}862 + x} \cdot 0{,}091 = 0{,}0752 \text{ at abs.}$$

$x = 18{,}38$ kmoli/h $= 18{,}38 \times 18 = 331$ kg/h vapori de apă

$4\,588 - 331 = 4\,257$ kg/h condens

$T_g = 38{,}3$°C ieşire din aparat

$P_{ab} = 0{,}068672$ at abs.

$$\frac{x}{3{,}862 + x} \cdot 0{,}091 = 0{,}068672 \text{ at abs.}$$

$x = 11{,}88$ kmoli/h $= 11{,}88 \times 18 = 214$ kg/h abur

$4\,588 - 214 = 4\,374$ kg/h condens

Calculul bilanţului termic pentru intervalele 65—43,33°C, de la intrare în condensator pînă la punctul de rouă al aburului:

43,33 — 42°C
42 — 41°C
41 — 40°C
40 — 38,3°C

} De la punctul de rouă al aburului pînă la ieşirea din aparat.

PUNCTUL I, INTRAREA PRODUSULUI ÎN APARAT: $T_g = 65$°C

Produs	kg/h	kcal/kg	kcal/h
Abur	4 588	625,2	2 868 418
Motorină			
Vapori	258	108,33	27 949
Aer	112	0,25 · 65	1 820
			2 898 187

PUNCTUL II, PUNCTUL DE ROUĂ AL ABURULUI: $T_g = 43{,}33$°C

Produs	kg/h	kcal/kg	kcal/h
Abur	4 588	616	2 826 208
Motorină lichidă	258	19,6	5 057
Aer	112	0,25 · 43,33	1 213
			2 832 478

Căldura schimbată în intervalul I:

$2\,898\,187 - 2\,832\,478 = 65\,709$ kcal/h

PUNCTUL III: $T_g = 42$°C

Produs	kg/h	kcal/kg	kcal/h
Abur	785	615,5	483 168
Abur condensat	3 803	42	159 726
Motorină lichidă	258	19,1	4 928
Aer	112	0,25 · 42	1 176
			648 998

Căldura schimbată în intervalul II:

$2\,832\,478 - 648\,998 = 2\,183\,480$ kcal/h

PUNCTUL IV: $T_g = 41$°C

Produs	kg/h	kcal/kg	kcal/h
Abur	472	615,1	290 327
Abur condensat	4 116	41	168 756
Motorină lichidă	258	18,69	4 822
Aer	112	0,25 · 41	1 148
			465 053

Căldura schimbată în intervalul III:

$648\,998 - 465\,053 = 183\,945$ kcal/h

PUNCTUL V: $T_g = 40$°C

Produs	kg/h	kcal/kg	kcal/h
Abur	331	614,7	203 466
Abur condensat	4 257	40	170 280
Motorină lichidă	258	18,23	4 703
Aer	112	0,25 · 40	1 120
			379 569

CĂLDURA SCHIMBATĂ ÎN INTERVALUL IV:

$$465\,053 - 379\,569 = 85\,484 \text{ kcal/h}$$

PUNCTUL VI: $T_g = 38{,}3°C$

Produs	kg/h	kcal/kg	kcal/h
Abur	214	614	131 396
Abur condensat	4 374	38,3	167 524
Motorină lichidă	258	17	4 386
Aer	112	0,25·38,3	1 072
			304 378

Căldura schimbată în intervalul V:

$$379\,569 - 304\,378 = 75\,191 \text{ kcal/h}$$

Total căldură schimbată pe aparat:

$$65\,709 + 2\,183\,480 + 183\,945 + 85\,484 + 75\,191 = 2\,593\,809 \text{ kcal/h.}$$

— Calculul lui Δ_{tm} pe aparat se efectuează astfel: Temperatura apei la intrare $t_1 = 34°C$ şi la ieşire 37,3°C.

Cantitatea de apă de răcire va fi:

$$\frac{2\,593\,809}{37{,}3 - 34} = 786\,000 \text{ kg/h.}$$

Temperatura apei la intrare în:

— zona I:

$$37{,}3 - \frac{65\,709}{2\,593\,809} \cdot 3{,}3 = 37{,}21°C$$

— zona II:

$$37{,}21 - \frac{2\,183\,480}{2\,593\,809} \cdot 3{,}3 = 34{,}43°C$$

— zona III:

$$34{,}43 - \frac{183\,945}{2\,593\,809} \cdot 3{,}3 = 34{,}19°C$$

— zona IV:

$$34{,}19°C - \frac{85\,484}{2\,593\,809} \cdot 3{,}3 = 34{,}1°C$$

— zona V:

$$34{,}1 - \frac{75\,191}{2\,593\,809} \cdot 3{,}3 = 34°C$$

Se calculează Δt_m pentru domeniul de la punctul de rouă al aburului la ieşire din aparat:

q	Δq	T_g	t_w	Δt_m	$\frac{\Delta q}{\Delta t_m}$
65 709	—	43,33	37,21	—	
2 249 189	2 183 480	42	34,43	6,845	318 989
2 433 134	183 945	41	34,19	7,190	25 583
2 518 618	85 484	40	34,10	6,355	13 451
2 593 809	75 191	38,3	34	5,1	14 743
	2 528 100				372 766

$$\Delta t_{m2} = \frac{2\,528\,100}{372\,766} = 6{,}78°C$$

Pentru domeniul de la intrare în aparat pînă la punctul de rouă al aburului (intervalul I) se determină Δt_{m1}, astfel:

Temperatura t_w a apei la punctul de rouă al aburului calculată este de 37,21°C.

Temperatura apei la ieşire din aparat este de 37,3°C.

$$65 \longrightarrow 43{,}33$$

$$\frac{37{,}3}{27{,}7} \longleftarrow \frac{37{,}21}{6{,}12}$$

$$\Delta t_{m1} = \frac{27{,}7 - 6{,}12}{2{,}3 \log \frac{27{,}7}{6{,}12}} = 14{,}3°C$$

Δt_m pe întreg aparatul va fi:

$$\Delta t_m = \frac{q_1 + q_2}{\frac{q_1}{\Delta t_{m1}} + \frac{q_2}{\Delta t_{m2}}} = \frac{65\,709 + 2\,528\,100}{\frac{65\,709}{14{,}3} + 372\,766} = 6{,}87°C$$

— Suprafaţa de schimb de căldură necesară se calculează astfel:

Se admite $K_m = 560$ kcal/m²h°C

$$A = \frac{2\,593\,809}{6{,}87 \cdot 560} = 674 \text{ m}^2$$

$$N = \frac{674}{0{,}025 \cdot 3{,}14 \cdot 6} = 1\,430 \text{ tuburi}$$

Se alege un schimbător cu 1 368 tuburi:

$$1\,368 \cdot 0{,}025 \cdot 3{,}14 \cdot 6 = 644 \text{ m}^2,$$

deci

$$K_m = \frac{2\,593\,809}{6{,}87 \cdot 644} = 586 \text{ kcal/m}^2\text{h°C.}$$

Schimbătorul ales are următoarele caracteristici:

Manta	Tuburi
— diametrul interior al schimbătorului (D_s) = 1 500 mm	număr şi lungime = 1 368 × 6 000 mm
— distanţa între şicane 1 134 mm pasuri 1	d_{tub} = 25 mm × 2,5 mm pas = 32 mm pasuri 4

— Calculul coeficientului parţial de schimb în ţevi:

Secţiunea unei ţevi:

$$a_t = 0{,}785\, di^2 = 0{,}785 \cdot 0{,}02^2 = 0{,}000314 \text{ m}^2$$

Secţiunea unui pas:

$$\frac{1\,368 \cdot 0{,}000314}{4} = 0{,}107388 \text{ m}^2$$

Viteza de masă în țevi:

$$G_t = \frac{786\,000}{0{,}107388} = 7\,319\,253 \text{ kg/m}^2\text{h}$$

iar viteza liniară:

$$v = \frac{7\,319\,253}{3\,600 \cdot 1\,000} = 2{,}03 \text{ m/s}$$

$\alpha_i = 6\,734$ kcal/m²h°C (fig. 2)

Coeficientul de schimb raportat la suprafața exterioară a tubului:

$$\alpha_{i_0} = \alpha_i \frac{d_i}{d_0} = 6\,734 \frac{20}{25} = 5\,387 \text{ kcal/m}^2\text{h°C}.$$

— Calculul coeficientului de schimb de căldură al zonei în care condensează motorina de la intrare în aparat pînă la punctul de rouă al aburului:

Punctul I, zona 65—43,33°C:

Compoziția amestecului la intrare în aparat:

Produs	kg/h	kg/kmol	kmoli/h
Abur	4 588	18	254,9
Motorină vapori	258	200	1,29
Aer	112	29	3,862
			260,062

$$\%_{\text{nec}} = \frac{254{,}9 + 3{,}862}{260{,}052} \times 100 = 99{,}5$$

Din figura 3, se citește 73 kcal/m²h°C.

$$K_{c_1} = \frac{1}{\frac{1}{73} + \frac{1}{5\,387}} = 72 \text{ kcal/m}^2\text{h°C}.$$

Compoziția amestecului de vapori la punctul de rouă al aburului:

Produs	kg/h	Y_{wi}, fr. gr.	M_i, kg/kmol.	kmoli/h	Y_{mi} fr. mol.
Abur	4 588	0,9761	18	254,9	0,985
Aer	112	0,0239	29	3,862	0,015
	4 700	1,0000		258,762	1,000

Proprietățile medii ale amestecului:
Conductibilitatea termică k

Produs	Y_i, fr. mol.	k_i, kcal/mh°C.	$Y_i k_i$
Abur	0,985	0,0178	0,017533
Aer	0,015	0,023	0,000351
	1,000		0,017884

Viscozitatea medie:

Produs	Y_i, fr. mol.	M_i, kg/kmol.	$M_i Y_i$	μ_i, cP	$\frac{M_i Y_i}{\mu_i}$
Abur	0,985	18	17,73	0,01	1 773
Aer	0,015	29	0,43	0,0185	23,24
	1,000		18,16		1 796,24

$$\mu_a = \frac{18{,}16}{1\,796{,}24} = 0{,}01011 \text{ cP}: 9\,810 = 1{,}03 \cdot 10^{-6} \text{ kgs//m}^2$$

Căldura specifică medie:

Produs	Y_w, fr. gr.	C_p, kcal/kg°C	$Y_{wi} \times C_{pi}$
Abur	0,9761	0,45	0,4393
Aer	0,0239	0,25	0,0059
			0,4452

Viteza de masă a vaporilor în manta:

$$a_s = \frac{D_s C \cdot B}{P_T} = \frac{1{,}5 \cdot 0{,}007 \cdot 1{,}134}{0{,}032} = 0{,}372 \text{ m}^2$$

$$G_s = \frac{W}{a_s \cdot 3\,600} = \frac{4\,700}{3\,600 \cdot 0{,}372} = 3{,}5 \text{ kg/m}^2\text{s}$$

$$\alpha_e \frac{d_e}{k} = 0{,}36 \left(\frac{G_s d_e}{\mu_g}\right)^{0{,}55} P_r^{1/3} \left(\frac{\mu}{\mu_p}\right)^{0{,}14}$$

$$\alpha_e \frac{d_e}{k} = 0{,}36 \left[\frac{3{,}5 \cdot 0{,}0271}{9{,}81 \cdot 1{,}03 \cdot 10^{-6}}\right]^{0{,}55} \cdot$$

$$\cdot \left(\frac{1{,}03 \cdot 10^{-6} \cdot 0{,}44506 \cdot 9{,}81}{4{,}97 \cdot 10^{-6}}\right)^{1/3} = 53{,}26$$

$$\alpha_e = \frac{53{,}26 \cdot k}{d_e} = \frac{53{,}26 \cdot 0{,}017884}{0{,}0271} = 35 \text{ kcal/m}^2\text{h°C}$$

$\left(\frac{\mu}{\mu_p}\right)^{0{,}14}$ se ia egal cu 1

$$K_{c_2} = \frac{1}{\frac{1}{35} + \frac{1}{5\,387}} = 34{,}8 \text{ kcal/m}^2\text{h°C}$$

$$K_{cm} = \frac{72 - 34{,}8}{2{,}3 \log \frac{72}{34{,}8}} = 51{,}2 \text{ kcal/m}^2\text{h°C}$$

$$A_{c_1} = \frac{65\,709}{14{,}3 \cdot 51{,}2} = 90 \text{ m}^2$$

— Se calculează suprafața de schimb de căldură în domeniul de la punctul de rouă al aburului pînă la ieșirea din aparat:

Punctul II: $T_g = 43{,}33$°C:

Masa moleculară a vaporilor care difuzează $M_v = 18$.

Volumul molar de difuziune V_A pentru apă se calculează cu volumele atomice din tabelul 1:

$$V_A = 2\text{H} + \text{O} = 2 \times 3{,}7 + 7{,}4 = 14{,}8 \text{ cm}^3\text{/mol}.$$

Volumul molar de difuziune V_B pentru aer este 29,9 cm³/mol.

Se calculează D la temperatura medie:

$$\frac{43,33 + 38,3}{2} = 41°C$$

$$T = 273 + t = 273 + 41 = 311 \text{ K}$$

$$D = \frac{0,0166}{3\,600 \cdot 10,7639} \cdot \frac{314^{3/2}}{0,091(14,8^{1/3} + 29,91^{1/3})^2} \cdot \left(\frac{1}{18} + \frac{1}{29}\right)^{1/2} = 2,543 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$\rho = \frac{11,8\, M_m P}{T} \text{ kg/m}^3 \qquad M_m = 18,16$$

$$P = 0,091 \text{ at abs.}$$

$$T = 273 + 43 = 316 \text{ K}$$

$$\rho = \frac{11,8 \cdot 18,16 \cdot 0,091}{316} = 0,0617 \text{ kg/m}^3$$

$$\left(\frac{\mu g}{\rho D}\right)^{2/3} = \left(\frac{1,03 \cdot 10^{-6}}{\frac{0,0617}{9,81} 2,543 \cdot 10^{-4}}\right)^{2/3} = 0,745$$

$$\left(\frac{C_p \mu g}{ks}\right)^{2/3} = \left(\frac{1,03 \cdot 10^{-6} \cdot 0,4452 \cdot 9,81}{4,97 \cdot 10^{-6}}\right)^{2/3} = 0,935$$

$$\left(\frac{C_p \mu g}{k_s}\right)^{1/3} = \left(\frac{1,03 \cdot 10^{-6} \cdot 0,44520 \cdot 9,81}{4,97 \cdot 10^{-6}}\right)^{1/3} = 0,967$$

$$K_g = \frac{\alpha_e \left(\frac{C_p \mu_g}{k_s}\right)^{2/3}}{C_p p_{gf} M_m \left(\frac{\mu}{\frac{\rho}{g} D}\right)^{2/3}} = \frac{35 \cdot 0,935}{0,4452\, p_{gf} \cdot 18 \cdot 16 \cdot 0,745} =$$

$$= \frac{5,425}{P_{gf}}$$

Presiunea parțială a vaporilor:

$P_v = 0,985 \cdot 0,091 = 0,089635$ at abs.

$P_g = P_t - P_v = 0,091 - 0,089635 = 0,001365$ at abs

$T_c = 43,2°C$

$P_c = 0,08903$ at abs.

$P_g' = 0,091 - 0,08903 = 0,00197$ at abs.

$$P_{gf} = \frac{0,00197 - 0,001365}{2,3 \log \cdot \frac{0,00197}{0,001365}} = 0,00165 \text{ at abs.}$$

$P_v - P_c = 0,089635 - 0,08903 = 0,000605$ at abs.

$$35(43,33 - 43,2) + \frac{5,425}{0,00165} \cdot 18\,573 \cdot 0,000605 =$$

$$= 5\,387 \cdot (43,2 - 37,2)$$

$4,5 + 20\,516 \neq 32\,322$ (nu verifică)

Se face o nouă încercare cu $T_c = 43,1°C$:

$P_c = 0,08856$

$P_g^i = 0,091 - 0,08856 = 0,00244$ at abs.

$$P_{gf} = \frac{0,00244 - 0,001365}{2,3 \log \cdot \frac{0,00244}{0,001365}} = 0,0018528 \text{ at abs.}$$

$P_v - P_c = 0,089635 - 0,08856 = 0,001075$ at abs.

$$35(43,33 - 43,1) + \frac{5\,425}{0,0018528} \cdot 18\,573 \cdot 0,001075 = 5\,387 \cdot (43,1 - 37,2)$$

$8 + 32\,464 \cong 31\,783$ (verifică)

$$K\Delta t = \frac{32\,472 + 31\,783}{2} = 32\,127$$

$$K = \frac{32\,127}{43,33 - 37,2} = 5\,241 \text{ kcal/m}^2\text{h°C}$$

Punctele III, IV, și V se calculează în același fel.

PUNCTUL VI, IEȘIRE DIN APARAT: $T_g = 38,3°C$

Produs	kg/h	Y_w fr. gr.	M_i, kg/k mol.	kmoli/h	Y_m, fr. mol.
Abur	214	0,6564	18	11,888	0,7548
Aer	112	0,3436	29	3,862	0,2452
	326	1,000		15,750	1,0000

Conductibilitatea termică medie:

Produs	Y_{mi}, fr. mol.	k_i kcal/mh°C	$Y_{mi}k_i$
Abur	0,7548	0,01785	0,01347
Aer	0,2452	0,02321	0,00569
			0,01916

Viscozitatea medie:

Produs	Y_{mi} fr. mol.	Mi kg/kmol	M_iY_{mi}	μ_i, CP	$\frac{M_iY_{mi}}{\mu_i}$
Abur	0,7548	18	13,5864	0,0105	1 223,94
Aer	0,2452	29	7,1108	0,0185	384,37
			20,6972		1 678,31

$$\mu_a = \frac{20,6972}{1\,678,31} = 0,012332 \text{ cP:}$$

$9\,810 = 1,257 \cdot 10^{-6}$ kgs/m²

Căldura specifică:

Produs	Y_{wi} fr. gr.	C_{pi}	$Y_{mi}C_{pi}$
Abur	0,6564	0,45	0,29530
Aer	0,3436	0,25	0,08590
			0,3812

$$\rho = \frac{11{,}8\, M_m P}{273 + t} = \frac{11{,}8 \cdot 20{,}69 \cdot 0{,}091}{273 + 38{,}3} = 0{,}07139 \text{ kg/m}^3$$

$$\left(\frac{\mu g}{\rho D}\right)^{2/3} = \left(\frac{(1{,}257 \cdot 10^{-6} \cdot 9{,}81}{0{,}07139 \cdot 2{,}543 \cdot 10^{-4}}\right)^{2/3} = 0{,}772$$

$$\left(\frac{C_p \mu g}{k_s}\right)^{2/3} = \left(\frac{(0{,}3812 \cdot 1{,}257 \cdot 10^{-6} \cdot 9{,}81 \cdot 3600)}{0{,}01916}\right)^{2/3} = 0{,}92$$

$$\left(\frac{C_p \mu g}{k_s}\right)^{1/3} = \frac{0{,}3812 \cdot 1{,}257 \cdot 10^{-6} \cdot 9{,}81 \cdot 3600}{0{,}01916}\Bigg)^{1/3} = 0{,}959$$

Viteza de masă:

$$G_s = \frac{W}{3\,600 a_s} = \frac{326}{3\,600 \cdot 0{,}372} = 0{,}2434 \text{ kg/m}^2\text{s}$$

$$\alpha_e = 0{,}36 \left(\frac{G_s d_e}{\mu g}\right)^{0{,}55} \left(\frac{C_p \mu g}{k_s}\right)^{1/3} \frac{k}{d_e} =$$

$$= 0{,}36 \left(\frac{0{,}2434 \cdot 0{,}0271}{1{,}257 \cdot 10^{-6} \cdot 9{,}81}\right)^{0{,}55} \cdot \frac{0{,}959 \cdot 0{,}01916}{0{,}0271} =$$

$$= 7{,}746 \text{ kcal/m}^2\text{h°C}$$

$$K_g = \frac{\alpha_e \left(\frac{C_p \mu g}{k_s}\right)^{2/3}}{C_p P_{gf} M_m \left(\frac{\mu g}{D_\rho}\right)^{2/3}} = \frac{7{,}746 \cdot 0{,}92}{P_{gf}\, 0{,}38128 \cdot 20{,}69 \cdot 0{,}772} =$$

$$= \frac{1{,}17}{P_{gf}}$$

$$T_g = 38{,}3°\text{C}$$

$$P_v = 0{,}7548 \cdot 0{,}091 = 0{,}06868 \text{ at abs.}$$

$$P_g = 0{,}091 - 0{,}06868 = 0{,}02232 \text{ at abs.}$$

$$T_c = 35°\text{C};\ P_c = 0{,}05733 \text{ at abs.}$$

$$P'_g = 0{,}091 - 0{,}05733 = 0{,}03367 \text{ at abs.}$$

$$P_{gf} = \frac{0{,}03367 - 0{,}02232}{2{,}3 \log \frac{0{,}03367}{0{,}02232}} = 0{,}028024 \text{ at abs.}$$

$$P_v - P_c = 0{,}06868 - 0{,}05733 = 0{,}01135 \text{ at abs.}$$

$$7{,}746(38{,}3 - 35) + \frac{1{,}17 \cdot 18 \cdot 577{,}6 \cdot 0{,}01135}{0{,}028024} =$$

$$= 5\,387\ (35 - 34)$$

$$4\,950 \simeq 5\,387 \text{ (verifică)}$$

$$K\Delta t = \frac{4\,950 + 5\,387}{2} = 5\,168{,}5$$

$$K = \frac{5\,168{,}5}{38{,}3 - 34} = 1\,202 \text{ kcal/m}^2\text{h°C}$$

T_g	T_c	$K\Delta t$	$K\Delta t_m$	q	$A = \frac{q}{K\Delta tm}$
43,33	43,15	32 127			
42	38,8	23 084	27 387	2 183 480	79,73
41	37,2	15 221	18 901	183 945	9,73
40	35,9	9 798	12 325	85 484	6,93
38,8	35	5 168	7 246	75 191	10,38
					106,77

$$A_c = 90 + 106{,}77 = 196{,}77 \text{ m}^2$$

$$K_c = \frac{2\,593\,809}{196{,}77 \cdot 6{,}87} = 1\,919 \text{ kcal/m}^2\text{h°C}$$

$$R_m = \frac{K_c - K_m}{K_c \cdot K_m} = \frac{1\,919 - 586}{1\,919 \cdot 586} =$$

$$= 0{,}001188 \text{ m}^2\text{h°C/kcal, acceptabil}$$

Condensatoarele următoare se dimensionează în același mod, în amestec fiind numai abur și necondensabile.

Notații

A — suprafața condensatorului, m²
— a_s — secțiunea de trecere în manta, m²
— a'_t — secțiunea țevii, m²
— a_t — secțiunea unui pas în țevi, m²
B — distanța între șicane, m
C — distanța între tuburi, m
C_p — căldura specifică, kcal/kg°C
D — difuzivitatea, m²/s
D_s — diametrul mantalei, m
d_0 — diametrul exterior al tubului, mm
d_e — diametrul echivalent, m
d_i — diametrul interior al tubului, mm
$G_{apă}$ — cantitatea de apă, kg/h
G_s — viteza de masă a produsului în manta, kg/m²s
G_t — viteza de masă în tuburi, kg/m²h
g — accelerația gravitațională 9,81, m/s²
K_c — coeficientul de schimb de căldură curat, kcal/m²h°C
K_g — coeficientul de transfer de masă, kmol/m²h at
K_m — coeficientul global de schimb de căldură de proiectare, kcal/m²h°C
$K\Delta_{tm}$ — media logaritmică a lui $K\Delta t$
k_s — coeficientul de conductibilitate, kcal/m h°C
M_m — masa moleculară a amestecului, kg/kmol
M_v — masa moleculară a vaporilor, kg/kmol
N — numărul de țevi
n — numărul de pasuri în țevi
P_{ab} — presiunea parțială a aburului, at
P_c — presiunea filmului de condensat, at
P_g — $= P_t - P_v$, at
P'_g — $= P_t - P_c$, at
P_{Hc} — presiunea parțială a produsului, at
P_{Nc} — presiunea parțială a necondensabilelor, at
P_t — presiunea totală din sistem, at
P_T — pasul între tuburi, m
P_v — presiunea parțială a vaporilor, at
q — conținutul de căldură, kcal/kg

q_1 — căldura cedată pe zonă, kcal/h
q_t — căldura totală, kcal/h
R_m — factorul de murdărire, $m^2h°C/kcal$
T — temperatura absolută, K
T_c — temperatura filmului de condensat, °C
T_g — temperatura amestecului între intervale, °C
t_1 — temperatura de intrare apă în condensator, °C
t_2 — temperatura de ieşire apă din condensator, °C
t_w — temperatura apei la punctul fixat în interval, °C
Δt_m — media logaritmică a diferenţei de temperatură, °C
v — viteza liniară, m/s
V_A, V_b — volumul molar al produsului care difuzează şi al gazului prin care se realizează difuziunea, calculat din volumele atomice incluse în tabelul 1
W — debitul de produs în manta, kg/h
α_e — coeficientul de schimb de căldură al filmului de gaz, $kcal/m^2h°C$
α_i — coeficientul parţial de schimb de căldură în ţevi, $kcal/m^2h°C$
α_{to} — coeficientul de schimb de căldură raportat la suprafaţa exterioară a ţevii, $kcal/m^2h°C$
λ — căldura latentă a vaporilor, kcal/kg
μ — viscozitatea, cP
$(\mu/\mu_p)^{0,14}$ — raportul viscozităţii la temperatura medie şi cea la temperatura peretelui
ρ — masa specifică, kg/m^3.

Bibliografie

1. COLBURN, A. P. şi HOUGEN, O. A.. Ind. Eng. Chem., **26**, nr. 11, 1934, p. 1178.
2. KERN, D. Q.. „Process Heat Transfer., McGrow — Hill Book Co. Inc. New-York. 1950.
3. SUCIU, G.. „Procese calorice şi mecanice de separare", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti. 1962.
4. SUCIU, C. G..„Ingineria prelucrării hidrocarburilor", Ed. Tehnică, Bucureşti, **2**, 1985.
5. ERNEST, E. L..„Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plants", Gulf Publishing Company Houston, Texas, **3**, 1965.

Intrat în redacţie: 7.IV.1988

cronică

Consfătuirea: „Biotehnologii de obţinere a proteinelor

Curtea de Argeş, iunie 1988

Sub egida Consiliului Naţional al Inginerilor şi Tehnicienilor, a Societăţii de Ştiinţe Biologice din R. S. România şi a Institutului Central de Chimie, în colaborare cu Întreprinderea de Bioproteine din Curtea de Argeş, s-au desfăşurat lucrările Consfătuirii cu tema: „Biotehnologii de obţinere a proteinelor".

Domeniu de stringentă actualitate, obţinerea prin biotehnologii de conversie a diferitelor categorii de substrat, a proteinelor unicelulare impune creşterea şi concentrarea eforturilor de cercetare pentru soluţionarea impasului generat de deficitul de proteină.

Importanţa deosebită a acestui domeniu din paleta biotehnologiilor, precum şi sarcinile ce revin cercetării şi ingineriei tehnologice de profil au fost reliefate în cuvîntul tovarăşului Mihail Florescu, Ministru Secretar de Stat la Consiliul Naţional pentru Ştiinţă şi Tehnologie. Materialul prezentat a scos în evidenţă avantajele utilizării microorganismelor pentru producerea de proteine, calitatea deosebită a produselor obţinute, realizările în domeniu, atît pe linia cercetării, cît şi a producţiei de proteine, necesitatea ca ştiinţa, cercetarea biotehnologică să aducă o contribuţie mai substanţială la rezolvarea unor probleme legate de creşterea randamentelor de bioproces şi de testarea a noi tulpini de microorganisme producătoare, la realizarea de bioreactoare şi echipamente specifice.

La deschiderea lucrărilor consfătuirii au participat organe judeţene şi locale de partid care, în cuvîntul lor, au evidenţiat rolul jucat de Întreprinderea de Bioproteine în menţinerea balanţei furajere şi necesitatea ca, în urma acestei consfătuiri să se ia măsuri concrete de rentabilizare maximă a biotehnologiilor existente de obţinere a proteinelor unicelulare.

Consfătuirea a fost organizată în scopul elaborării căilor şi mijloacelor de realizare a sarcinilor deosebit de importante cu privire la creşterea producţiei de biomasă proteică pe bază de microorganisme, prilejuind un contact direct între specialiştii care îşi desfăşoară activitatea atît în cercetarea de profil, cît şi în industrie. La consfătuire au participat 127 de specialişti din 30 de unităţi de cercetare şi învăţămînt cu profil biotehnologic, întreprinderi industriale şi instituţii centrale; au fost prezentate 44 referate şi comunicări ştiinţifice.

Lucrările consfătuirii s-au desfăşurat pe linia unei concepţii a ştiinţei mai utilitare, mai direct angajată spre studiul şi soluţionarea problemelor care interesează societatea, resursele şi economia ei. În esenţă, lucrările prezentate s-au încadrat în următoarea tematică: biotehnologii de obţinere a proteinelor unicelulare din *n*-parafine, metanol, ape metanolice, din diferite categorii de substrat lignocelulozic; izolarea şi testarea de tulpini de microorganisme înaltproducătoare: testarea biomasei proteice obţinute, în furajarea animalelor; obţinerea de produse pe bază de proteină animală recuperată; producerea de biomasă proteică prin biotehnologii de cultivare a microorganismelor fotosintetizante; realizarea de bioreactoare şi echipamente specifice bioproceselor de obţinere a proteinelor unicelulare.

Discuţiile purtate au prilejuit un fructuos schimb de experienţă, desprinzîndu-se ca una dintre concluzii necesitatea unei legături mai strînse atît între specialiştii din cadrul cercetării de profil, cît şi între cercetători şi specialişti din unităţi industriale producătoare de proteină unicelulară. A rezultat, de asemenea, necesitatea unei coordonări şi a întocmirii unui program unitar referitor la dezvoltarea şi implementarea în instalaţii industriale a rezultatelor cercetărilor privind obţinerea de proteine din metanol şi din diferite categorii de biomasă lignocelulozică.

FLORICA MACOVEI

HILDEGARD SCUREI
MARIANA SIMINA IONESCU
VASILE V. COŞOFREŢ

Determinarea spectrofotometrică a hidrogenfumaratului de bencyclan utilizînd ca agent de cuplare galbenul de metanil

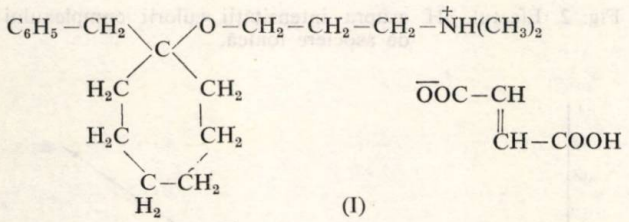
C.Z.: 543.42

Sînt prezentate condiţiile pentru determinarea spectrofotometrică a hidrogenfumaratului de bencyclan utilizînd ca agent de cuplare, galbenul de metanil. Complexul de asociere ionică cu un maxim de absorbţie la λ = 395—400 nm, corespunde unui raport molar 1 :1 şi are o constantă de instabilitate egală cu 2×10^{-5}. Metoda s-a aplicat cu rezultate bune la determinarea hidrogenfumaratului de bencyclan din soluţii injectabile.

The conditions for the spectrophotometric determination of Bencyclan hydrogenfumarate using Metanyl Yellow as coupling agent are presented. The ionic association complex, with an absorption maximum of λ = 395—400 nm, corresponds to a molar 1 :1 ratio and has an instability constant of 2×10^{-5}. The proposed method was applied with good results to the determination of the Bencyclan hydrogenfumarate in injectable solutions.

Даны условия спектрофотометрического определения гидрогенфумарата бенциклана с использованием метанилового желтого в качестве агента сочетания. Комплекс ионной ассоциации с максимумом поглощения при 395—400 нм соответствует молярному соотношению I :I и имеет константу нестабильности, равную 2×10^{-5}. Метод был применен с хорошими результатами для определения гидрогенфумарата бенциклана в растворах для инъекций.

Hidrogenfumaratul de bencyclan (hidrogenfumarat de l-benzil-l-(3'-dimetilaminopropoxi)-cicloheptan) (I) este principiul activ al produsului farmaceutic Halidor. Acesta are o acţiune spasmolitică, precum şi un efect analgezic local şi vasodilatator. Inhibă agregarea trombocitelor, iar antagonismul său cu serotonina poate fi o cauză a efectului benific într-o mare varietate de condiţii vaso-spastice. Are o toxicitate scăzută şi se absoarbe repede în tractul gastrointestinal:



(I)

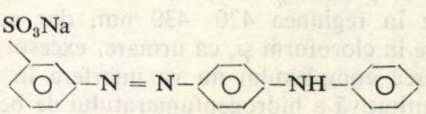
În literatura de specialitate sînt menţionate metode spectrometrice de analiză a (I), bazate pe determinări în domeniile UV [2] sau vizibil [3—6], aplicabile atît la produse condiţionate (fiole sau tablete), cît şi la materiale biologice.

G a r o r y c h şi S z y s z k o [1] au elaborat o metodă culometrică pentru determinarea fumaratului de bencyclan cu $NaClO_4$ 0,1M în mediu de Ac_2O—AcOH (19:1) conţinînd hidrochinonă.

Chim. HILDEGARD SCUREI, dr. chim. MARIANA S. IONESCU şi dr. chim. VASILE V. COŞOFREŢ. Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice — Bucureşti.

Dintre metodele cromatografice se menţionează CSS [5—7,9] şi GC [7, 9, 10], aplicabile atît la forme farmaceutice, cît şi la materiale biologice.

În această lucrare sînt prezentate condiţiile privind determinarea spectrofotometrică a hidrogenfumaratului de bencyclan utilizînd ca agent de cuplare pentru formarea unei perechi ionice extractibile galbenul de metanil (II):



(II)

Metoda propusă s-a aplicat cu bune rezultate la determinarea hidrogenfumaratului de bencyclan din soluţii injectabile, avînd avantajul că este simplă şi neafectată de ingredienţii din formula de condiţionare.

Partea experimentală

Toţi reactivii utilizaţi, cu excepţia hidrogenfumaratului de bencyclan, produs de sinteză şi purificat prin recristalizare, au fost de puritate analitică.

Fiole cu soluţie injectabilă a 2 ml (C = 2,5%) au fost realizate în Laboratorul Galenic din Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice — Bucureşti.

Soluţiile utilizate sînt:

— galben de metanil 10^{-3}M;

— hidrogen fumarat de bencyclan 10^{-4}M;

— tampon acid acetic—acetat de sodiu pH = 4,5.

Determinările spectrofotometrice s-au realizat cu un spectrofotometru Spekol, Carl Zeiss Jena (R.D.G.), în cuve de 1 cm.

Procedeul folosit

Graficul de etalonare

În pîlnii de separare de 50 ml se pipetează, respectiv, 1,2... 8 ml soluție apoasă de hidrogenfumarat de bencyclan 10^{-4}M, completîndu-se în toate cazurile cu apă distilată la un volum de 10 ml. Se adaugă 2 ml soluție-tampon *p*H 4,5 și 2 ml soluție apoasă galben de metanil 10^{-3}M. Conținutul pîlniilor se agită pentru omogenizare; complexul colorat se extrage de două ori cu 10 ml și o dată cu 5 ml cloroform, iar extractele cloroformice se reunesc în baloane cotate de 25 ml. Absorbția soluțiilor colorate se citește la $\lambda = 398$ nm, în cuve de 1 cm, față de un martor obținut în condițiile menționate, exceptînd faptul că hidrogenfumaratul de bencyclan a fost absent.

Se tratează graficul $A \sim f(C)$

Analiza soluției injectabile

1 ml soluție injectabilă se pipetează într-un balon cotat de 50 ml și se completează la semn cu apă distilată. 4,0 ml din această soluție se diluează la balon cotat de 50 ml cu apă distilată; 5,0 ml din această soluție se prelucrează ca la trasarea graficului de calibrare.

Concentrația hidrogenfumaratului de bencyclan în soluția injectabilă se calculează pe baza graficului de calibrare.

Rezultate și discuții

Galbenul de metanil reacționează cu hidrogenfumaratul de bencyclan cu formarea unui complex galben de asociere ionică, extractibil în $CHCl_3$, al cărui maxim de absorbție este situat la $\lambda = 395-400$ nm (fig. 1).

Reactivul prezintă, de asemenea, un maximum de absorbție în regiunea 420—430 nm, dar acesta nu se extrage în cloroform și, ca urmare, excesul acestuia la formarea complexului nu va interfera în determinarea cantitativă a hidrogenfumaratului de bencyclan.

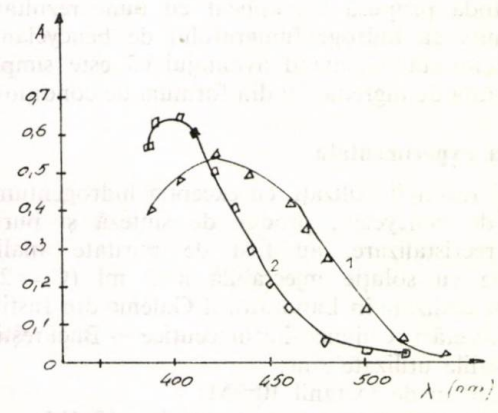


Fig. 1. Spectrele de absorbție în vizibil ale galbenului de metanil (1) și complexului de asociere ionică (2).

Au fost studiați și optimizați diferiți parametri în vederea stabilirii condițiilor optime de formare și extragere a complexului.

Efectul *p*H-ului asupra intensității culorii complexului format (fig. 2) a arătat că domeniul de *p*H optim de formare a complexului este 4,0—5,0, toate determinările cantitative efectuîndu-se la *p*H = 4,3 (tampon acid acetic—acetat de sodiu).

S-a constatat că 2 ml reactiv ($C = 10^{-3}$M) sînt suficienți pentru complexarea cantitativă a hidrogenfumaratului de bencyclan, culoarea complexului format fiind stabilă pentru cel puțin 24 de ore.

Graficul de calibrare a fost calculat prin metoda celor mai mici pătrate, pe baza unui program FORTRAN rulat pe un calculator CORAL 4030, legea Lambert-Beer fiind verificată pe domeniul 2—15 μg/ml (fig. 3).

Dreapta de calibrare, cu eroare în y (absorbanță) este:

$$y = 0{,}696 \cdot 10^5 x - 0{,}0417$$

unde x este concentrația (Coeficientul de corelație, $T = 0{,}999363$).

Metoda variațiilor continue (seriile izomolare) a lui J o b [11] a fost utilizată pentru determinarea raportului stoichiometric dintre reactanți în condițiile de formare descrise.

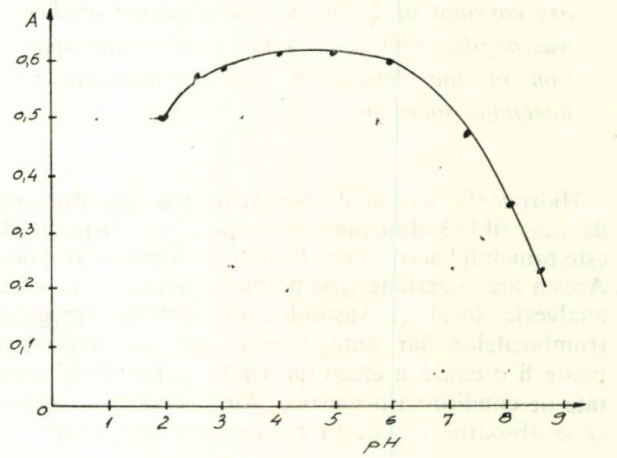


Fig. 2. Efectul *p*H asupra intensității culorii complexului de asociere ionică.

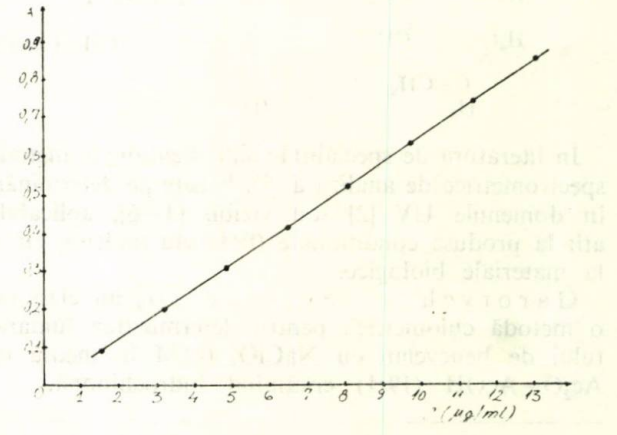


Fig. 3. Graficul de etalonare pentru determinarea spectrofotometrică a hidrogenfumaratului de bencyclan.

Studiul seriilor de soluții izomolare efectuat la pH = 4,5 (tampon acetat), așa cum reiese din graficul din figura 4, a arătat că complexul de asociere ionică format corespunde la un raport molar hidrogenfumarat de bencyclan — galben de metanil = 1:1 (fig. 4).

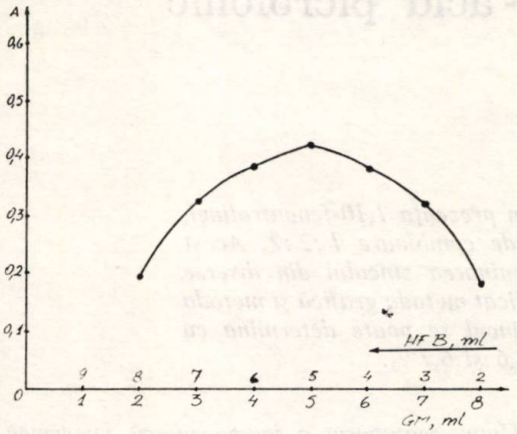


Fig. 4. Graficul variațiilor continue pentru hidrogenfumaratul de bencyclan (HFB) în reacția cu galbenul de metanil (GM) (ambele conc. 10^{-4}M).

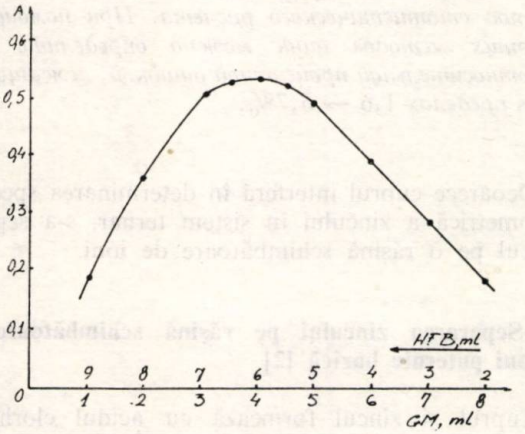


Fig. 5. Graficul variațiilor continue pentru hidrogenfumaratul de bencyclan (HFB, $C = 10^{-4}$M) în reacția cu galben de metanil (GM, $C = 2.\ 10^{-4}$M).

Aplicînd metoda Job pentru determinarea constantei de instabilitate — metoda seriilor neechimoleculare (fig. 5) și formula:

$$K = \frac{C^{m+n+1}\ p^{n-1}\ [(pm + n)\ x - n]^{m+n}}{m^{n-1}\ n^{m-1}\ (p - 1)^{m+n-1}\ [n - (m + n)\ x]}$$

unde:

x este ml/10 de reactiv pentru care absorbanța este maximă;
p — raportul concentrațiilor molare (în cazul de față 2);
c — concentrația molară a speciei cationice de determinat (în acest caz 10^{-4}M);
m și n — coeficienții stoichiometrici ai reacției (în cazul prezent $m = n = 1$);

s-a obținut o constantă de instabilitate egală cu 2.10^{-5}.

Metoda propusă s-a dovedit simplă și precisă pentru determinarea hidrogenfumaratului de bencyclan din soluții injectabile-fiole cu concentrația de 2,5% (găsit 2,52±0,005%, media a patru determinări). Ingredienții din formula galenică nu interferă în determinare.

Concluzii

S-a propus o nouă metodă de determinare a hidrogenfumaratului de bencyclan, atît din probe rezultate din sinteză, cît și din forme farmaceutice, bazată pe formarea complexului de asociere ionică cu galbenul de metanil, complex extractibil în cloroform.

Au fost stabilite condițiile optime de formare și extracție a complexului, a cărui constantă de instabilitate este 2×10^{-5}.

Bibliografie

1. * * * „Pharmaceutical Specialities for Human Use" Sixth ed, Medimpex, Budapesta, R. P. Ungară, 1980.
2. VASTAGH-VARGA, E., Acta. Pharm. Hung., **40**, 1970, p. 81.
3. MAGALHAES, J. F., MARTINS, M. E., și MEDEIOS DOS SANTOS, M., Ann. Pharm. Quim. Sao. Paulo, **22**, nr. 1—2, 1982, p. 67.
4. USBAEV, K. U., Gyogyszereszet, **23**, nr. 2, 1979, p. 54.
5. BEIKIN, S. G., BEIKINA, L. P., SEDOV, A. I., și KVASOV, E. V., Farm. Zh. (Kiev), mart — apr. 1986, p. 74.
6. FARAGO, E., și SIMON, J., Arzneim. Forsch., **20**, nr. 10a, 1970, p. 1 378.
7. GYARMATI, L. și MATE, L., Arzneim. Forsch, **20**, nr. 10a, 1970, p. 1 387.
8. GARORYCH, Z., și SZYSZKO, E., Acta Pol. Pharm., **35**, nr. 6, 1978, p. 695.
9. DALDRUP, T., SUSANTO, F. și MICHALKE, P., Fresenius'z Anal. Chem., **308**, nr. 5, 1981, 413.
10. GIELSDORF, W., SETTLAGE, J. A., și JAEGER, H., Arzneim. Forsch., **34**, nr. 3, 1984, p. 290.
11. JOB, P., Ann. Chem, **9**, 1928, p. 113.

Intrat în redacție: 16.IX.1987

NINA DUMITRESCU
VALERICĂ DUMITRESCU

Determinarea spectrometrică a zincului din aliaje folosind sistemul ternar Zn^{2+}—1,10-fenantrolină — acid picrolonic

C.Z.: 543.42:546.47.669.55

Zincul reacționează cu acidul picrolonic în prezența 1,10-fenantrolinei, formînd un complex ternar cu raportul de combinare 1 :2 :2. Acest complex ternar este folosit pentru determinarea zincului din diverse aliaje. Pentru determinarea zincului s-a aplicat metoda grafică și metoda calculului statistic. Cu aceste metode, zincul se poate determina cu erori procentuale relative cuprinse între 1,6 și 6,7%.

The zinc reacts with the picrolonic acid in the presence of 1,10 phenanthroline forming a ternary complex with a component ratio of 1 :2 :2. This ternary complex is used for the determination of the zinc in different alloys. For this purpose both graphical and statistical methods were used. With the help of these methods the zinc may be determined with relative errors of 1.6—6.7%.

Цинк реагирует с пикролоновой кислотой в присутствии 1,10-фенантролина с образованием тройного комплекса с соотношением компонентов 1 :2 :2. Этот тройной комплекс используется для определения цинка в различных сплавах. Для определения цинка был применен графический метод и метод статистического расчета. При помощи этих методов цинк можно определить с относительной процентной ошибкой, лежащей в пределах 1,6 — 6,7%.

Zincul reacționează cu acidul picrolonic și 1,10-fenantrolina formînd la pH = 8, un complex ternar cu raportul de combinare 1:2:2. Acest complex ternar este folosit pentru determinarea zincului din diferite aliaje. Compoziția acestor aliaje este dată în tabelul 1.

Tabelul 1

COMPOZIȚIA ALIAJELOR STUDIATE

Proba nr.	Cantitatea de Zn, %	Alte elemente
1	32,80	Cu, Pb
2	3,00	Si, Cu, Al
3	6,00	Cu, Mg, Al
4	3,00	Cu, Al

Pentru aducerea în soluție a aliajelor [1], s-a folosit un amestec de acid clorhidric și acid azotic concentrat. Proba de aliaj, exact cîntărită într-un pahar Berzelius, se dezagregă cu un amestec de acid clorhidric și azotic, prin încălzire pe o baie de nisip, pînă cînd tot aliajul trece în soluție. Se fierbe apoi soluția pentru îndepărtarea oxizilor de azot și se trece cantitativ într-un balon cotat de 100 ml, aducînd la semn cu apă distilată.

Dr. chim. NINA DUMITRESCU și dr. chim. VALERICĂ DUMITRESCU, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Deoarece cuprul interferă în determinarea spectrofotometrică a zincului în sistem ternar, s-a separat zincul pe o rășină schimbătoare de ioni.

I. Separarea zincului pe rășină schimbătoare de anioni puternic bazică [2]

Cuprul și zincul formează cu acidul clorhidric combinații complexe de stabilități diferite, în funcție de concentrația acidului. Deoarece în prezența acidului clorhidric 2,5 M, zincul formează un anion complex $[ZnCl_4]^{2-}$, în timp ce cuprul și celelalte elemente din aliaj rămîn sub formă de cationi sau complecși puțin stabili, se poate separa zincul prin trecere printr-o coloană cu rășină schimbătoare de anioni. Îndepărtarea completă a celorlalte elemente se face prin spălarea rășinii cu acid clorhidric 2,5 M. Zincul rămas pe coloană se eluează cu acid clorhidric 3.10^{-2}M.

Pentru separări, s-a folosit o rășină schimbătoare de anioni puternic bazică Vionit AT-1 (polistiren divinilbenzen). Se activează rășina în formă Cl^- prin spălare cu HCl 2,5 M. În pîlnia de la capătul coloanei se adaugă un volum de probă dezagregată și apoi acid clorhidric, astfel încît concentrația să fie 2,5 M. Se omogenizează amestecul prin rotirea ușoară a pîlniei și se trece soluția prin coloană cu viteză foarte mică (~1,5 ml/min). Din momentul în care începe să treacă soluția cu probă prin coloană, efluentul se

prinde într-un balon cotat de 100 ml, iar, ultima parte, într-un balon cotat de 50 ml, spălînd coloana cu acid clorhidric 2,5 M. Zincul reținut pe rășină se eluează cu acid clorhidric 3.10^{-2}M. Soluția efluentă se prinde la început într-un balon de 100 ml și ultima parte într-un balon de 50 ml. Se determină apoi zincul în sistem ternar. În urma determinărilor, s-a constatat că zincul eluat de pe coloană se găsește în totalitate în primul balon de 100 ml.

II. Rezultatele obținute la determinarea zincului din aliajele studiate, utilizînd sistemul ternar

Determinarea zincului s-a efectuat după cum urmează: într-un balon cotat de 25 ml s-au luat 12,5 ml din soluția de zinc din balonul de 100 ml (soluție eluată). S-a făcut neutralizarea cu amoniac concentrat și s-a completat balonul la semn cu soluție tampon cu pH = 8,00. Din balonul de 25 ml s-au luat pentru fiecare probă cîte 0,50; 0,75; 1,00; 1,25 și 1,50 ml. Rezultatele determinărilor sînt prezentate în tabelele 2—5.

Pentru verificarea legii Lambert-Beer, determinările spectrofotometrice s-au efectuat la lungimea de undă de 425 nm, în prezență de soluție tampon cu pH = = 8,00. Pentru trasarea curbei de etalonare, s-au folosit volume variabile din soluția care conține ioni de zinc cu titrul cunoscut, 4 ml soluție tampon fosfat biacid de potasiu — borax cu pH = 8,00 , 1 ml soluție 1,10 — fenantrolină 1%, 2 ml soluție acid picrolonic de concentrație 10^{-3}M și 5 ml cloroform. Valorile absorbanțelor s-au citit față de o soluție martor,

Tabelul 2

PROBA 1 — DETERMINAREA ZINCULUI ÎN SISTEM TERNAR

Zn^{2+}, ml	fen. 1%, ml	Acid picrolonic 10^{-3}M, ml	Tampon pH = 8, ml	$CHCl_3$, ml	A_{425}	µg Zn^{2+}	µg Zn^{2+}/ml, media det.
0,50	1	2	4	5	0,055	3,25	
0,75	1	2	4	5	0,080	4,50	
1,00	1	2	4	5	0,120	6,75	6,45
1,25	1	2	4	5	0,135	7,50	
1,50	1	2	4	5	0,185	10,25	

Tabelul 3

PROBA 2 — DETERMINAREA ZINCULUI ÎN SISTEM TERNAR

Zn^{2+}, ml	fen. 1%, ml	Acid picrolonic 10^{-3}M, ml	Tampon pH = 8, ml	$CHCl_3$, ml	A_{425}	µg Zn^{2+}	µg Zn^{2+}/ml, media det.
0,50	1	2	4	5	0,050	3,00	
0,75	1	2	4	5	0,075	4,25	
1,00	1	2	4	5	0,110	6,00	5,90
1,25	1	2	4	5	0,125	7,25	
1,25	1	2	4	5	0,160	9,00	

Tabelul 4

PROBA 3 — DETERMINAREA ZINCULUI ÎN SISTEM TERNAR

Zn^{2+}, ml	fen. 1%, ml	Acid picrolonic 10^{-3} M, ml	Tampon pH = 8, ml	$CHCl_3$, ml	A_{425}	µg Zn^{2+}	µg Zn^{2+}/ml media det.,
0,50	1	2	4	5	0,050	3,00	
0,75	1	2	4	5	0,075	4,25	
1,00	1	2	4	5	0,105	6,00	5,85
1,25	1	2	4	5	0,120	7,00	
1,50	1	2	4	5	0,160	9,00	

Tabelul 5

PROBA 4 — DETERMINAREA ZINCULUI ÎN SISTEM TERNAR

Zn^{2+}, ml	fen. 1%, ml	Acid picrolonic, 10^{-3}M, ml	Tampon pH = 8, ml	$CHCl_3$, ml	A_{425}	µg Zn^{2+}	µg Zn^{2+}/ml, media det.
0.50	1	2	4	5	0,055	3,00	
0,75	1	2	4	5	0,070	4,00	
1,00	1	2	4	5	0,115	6,50	5,90
1,25	1	2	4	5	0,120	6,75	
1,50	1	2	4	5	0,165	9,25	

Tabelul 6

DETERMINAREA ZINCULUI PRIN METODE SPECTROMETRICE DIN DIFERITE ALIAJE CARE CONȚIN ZINC

Alte elemente prezente în aliaj	Probă, g aliaj	μg Zn^{2+}/ 100 ml. det. *AAS*	ml Zn^{2+}/ trecuți pe coloană	μg Zn^{2+}/ 100 ml	μg Zn^{2+}/ml-det. prin *AAS*	*Er*,%	μg Zn^{2+}/ ml-det-sist. ternar	*Er*,%
Cu, Pb;	0,2008	65862,4	2	1317,2	13,0	1,30	12,9	2,0
Cu, Si, Al;	0,2009	6027,0	20	1205,4	11,8	2,10	11,8	2,1
Cu, Mg, Al;	0,2010	12060,0	10	1206,0	11,7	2,98	11,7	2,9
Cu, Al;	0,2000	6000,0	20	1200,0	11,7	2,50	11,8	1,6

utilizînd cuve de 1 cm. Probele s-au agitat 1 min și s-au determinat după 5 min.

Pentru a verifica rezultatele obținute, zincul din aceste aliaje a fost determinat și prin spectrometrie de absorbție atomică, folosind ca sursă primară de radiații o lampă de zinc cu catod cavitar. S-a lucrat la lungimea de undă de 213,9 nm [3]. Ca sursă de atomizare, s-a folosit o flacără formată din aer — acetilenă [4].

Rezultatele obținute la determinarea zincului, atît prin spectrometrie de absorbție atomică, cît și prin metoda spectrofotometrică, utilizînd sistemul ternar Zn^{2+}—1,10-fenantrolină — acid picrolonic, sînt prezentate în tabelul 6.

Așa cum reiese din acest tabel, zincul se poate determina din aliaje, în sistem ternar, cu erori relative procentuale cuprinse între 1,6 și 2,9%.

III. Determinarea zincului din aliaje prin aplicarea calculului statistic [5]

Utilizînd un set de determinări, s-a folosit metoda celor mai mici pătrate, pentru a găsi dreapta optimă, respectiv, parametrii *a* și *b* din ecuația acestei drepte. Ecuația dreptei căutate este:

$$y = a + bx$$

unde *a* este ordonata la origine, iar *b* — panta dreptei.

Prin metoda celor mai mici pătrate valoarea lui *b* este dată de relația:

$$b = \frac{\Sigma (x_i y_i) - [(\Sigma x_i \ \Sigma y_i) / n]}{\Sigma x_i^2 - (\Sigma x_i)^2 / n} \qquad (1)$$

unde $a = \bar{y} - b\bar{x}$, iar n — numărul de determinări.

S-a aplicat acest calcul în cazul sistemului ternar Zn^{2+}—1,10-fenantrolină—acid picrolonic. În acest caz, *y* este absorbanța, iar *x* — concentrația corespunzătoare a ionului zinc. În tabelul 7 sînt prezentate rezultatele obținute pentru *a* și *b* în cazul sistemului ternar studiat. Ecuația (1) a fost folosită pentru determinarea prin calcul a concentrației de zinc din aliajele analizate la capitolul al II-lea. Modul de lucru pentru dezagregarea aliajelor și separarea zincului sînt aceleași ca și în capitolele precedente. În tabelele 7—11 sînt trecute datele obținute la determinarea zincului din aliaje, folosind calculul statistic.

În tabelul 12, se dau datele obținute la determinarea zincului din aliaje prin AAS, prin metoda spectrofotometrică-determinarea grafică și prin metoda

Tabelul 7

DETERMINAREA COEFICIENȚILOR *a* ȘI *b* PRIN METODA CELOR MAI MICI PĂTRATE

μg Zn^{2+}/ml x_i	A_{425} y_i	x_i^2	$x_i y_i$	$\sum x_i$	$\sum y_i$	$\sum x_i^2$	$\sum x_i y_i$	$\bar{x}$	$\bar{y}$
0,3931	0,035	0,1537	0,0137	40,507	3,655	224,4945	20,3141	4,0507	0,3655
0,7842	0,065	0,6149	0,0509						
1,5684	0,135	2,4598	0,2117						
3,1368	0,290	9,8395	0,9096						
3,9210	0,345	15,3742	1,3527						
4,7050	0,425	22,1370	1,9996						
5,0973	0,460	25,9824	2,3447						
5,8815	0,540	34,5920	3,1760						
6,9900	0,640	48,8601	4,4736						
8,0300	0,720	64,4809	5,7816						

$b = 0{,}09$

$a = \bar{y} - b\bar{x} = 0{,}001$

$y = 0{,}001 + 0{,}09x$

$$x = \frac{y - 0{,}001}{0{,}09} \qquad (1)$$

Tabelul 8

DETERMINAREA ZINCULUI DIN PROBA 1 PRIN CALCUL STATISTIC

Sistemul	ml Zn^{2+}	*A*	μg Zn^{2+}	μg Zn^{2+}/ml media det.	μg Zn^{2+}/ml în probă separată
	0,50	0,055	3,00		
Zn^{2+}-fen.-acid picrolonic	0,75	0,080	4,39		
	1,00	0,120	6,61	6,332	12,664
$\lambda = 425$ nm	1,25	0,135	7,44		
	1,50	0,185	10,22		

Tabelul 9

DETERMINAREA ZINCULUI DIN PROBA 1 PRIN CALCUL STATISTIC

Sistemul	ml Zn^{2+}	A	µg Zn^{2+}	µg Zn^{2+}/ml media det.	µg Zn^{2+}/ml în probă separată
Zn^{2+}-fen.-acid picrolonic	0,50	0,050	2,720		
	0,75	0,075	4,110		
	1,00	0,110	6,055	5,72	11,44
$\lambda = 425$ nm	1,25	0,125	6,890		
	1,50	0,160	8,830		

Tabelul 10

DETERMINAREA ZINCULUI DIN PROBA 3 PRIN CALCUL STATISTIC

Sistemul	ml Zn^{2+}	*A*	µg Zn^{2+}	µg Zn^{2+}/ml media det.	µg Zn^{2+}/ml în probă separată
Zn^{2+}-fen.-acid picrolonic	0,50	0,050	2,72		
	0,75	0,075	4,11		
	1,00	0,105	5,78	5,62	11,24
$\lambda = 425$ nm	1,25	0,120	6,67		
	1,50	0,160	8,83		

Tabelul 11

DETERMINAREA ZINCULUI DIN PROBA 4 PRIN CALCUL STATISTIC

Sistemul	ml	*A*	µg Zn^{2+}	µg Zn^{2+}/ ml media det.	µg Zn^{2+}/ml în probă separată
Zn^{2+}-fen.-acid picrolonic	0,50	0,055	3,00		
	0,75	0,070	3,83		
	1,00	0,115	6,33	5,78	11,56
$\lambda = 425$ nm	1,25	0,120	6,61		
	1,50	0,165	9,11		

Tabelul 12

DATE COMPARATIVE ALE CONCENTRAȚIEI ZINCULUI DIN PROBELE 1—4, OBȚINUTE PRIN CELE TREI METODE DE DETERMINARE

µg Zn^{2+}/ml	Metoda *A.A.S.*		Metode spectrofotometrice			
			determinare grafică		determinare prin calcul	
	µg Zn^{2+}/ml	*er.*%	µg Zn^{2+}/ml	*er*%	µg Zn^{2+}/ml	*er.*%
13,17	13,00	1,30	12,9	2,0	12,66	3,7
12,05	11,80	2,10	11,8	2,1	11,44	5,0
12,06	11,70	2,98	11,7	2,9	11,24	6,7
12,00	11,70	2,50	11,8	1,6	11,56	3,6

spectrofotometrică — determinarea prin calcul statistic. Eroarea relativă procentuală este cuprinsă între 3,6—6,7%, în cazul determinării zincului prin calcul statistic și 1,6—2,9% în cazul determinării zincului prin metoda grafică.

În concluzie, cele două metode utilizate la determinarea zincului din aliaje, folosind sistemul ternar Zn^{2+}—1,10-fenantrolină — acid picrolonic, duc la rezultate bune cu valori comparabile, fapt confirmat de erorile relative procentuale.

Bibliografie

1. PĂTROESCU, C. și CRUCERU, D., „Analiza aliajelor", Instit. Politehnic-București, 1977.
2. CROITORU, V., PETREA, D., PĂTROESCU, C. și CRUCERU, D., „Note de curs și lucrări practice de analiză cantitativă", II, 1970, p. 204.
3. JEFFERY, P. G., „Metode chimice de analiză a rocilor", Ed. Tehnică, București, 1983.
4. BAIULESCU, G. E. și NĂȘCUȚIU, T., „Metode fizice de analiză a urmelor", Ed. Tehnică, București, 1974.
5. CEAUȘESCU, D., „Utilizarea statisticii matematice în chimia analitică", Ed. Tehnică București, 1982.

Intrat în redacție: 16.IX.1987

SULTANA CIOLAC
PAULA DROB
IOAN ROMAN
PETRU NIȚĂ
MARIANA DRAGNEA

Coroziunea unor superaliaje cu baza nichel în acizi reducători

C.Z.: 620.193.669.245

Examinarea prin metode electrochimice simple sau combinate, microscopie electronică cu baleiaj și analiză chimică a soluțiilor indică faptul că, în mediu de acid sulfuric, procesul de coroziune a superaliajelor de nichel de tip MSRR 7047 și NCl3ADbc se desfășoară sub controlul dizolvării anodice, decurgînd selectiv, prin extragerea prioritară a fazei γ'. La potențiale anodice inferioare, o pondere ridicată din pierderea de metal revine bazei de aliere. În funcție de gradul de agresivitate a mediului, coroziunea selectivă se autoîntreține prin curenții locali de coroziune ce se scurg între fazele aliajelor cu stabilitate diferită la mediu (γ' — anod ; γ — catod). Caracterul selectiv al atacului determină apariția unor distorsionări în evoluția curbelor anodice de polarizare, a căror amplitudine este controlată de gradul de agresivitate a mediului. La potențiale anodice superioare (peste 0,4V|e.s.c.) din aliajul MSRR 7047, cu un conținut ridicat de carbon se extrage selectiv TiC. Neuniformitățile evoluțiilor E—i, E—v sînt atribuite modificărilor survenite în raportul componentelor aliajului la suprafața acestuia, comparativ cu cel din masa de aliere.

The study of the nickel superalloys by simple and combined electrochemical methods, by electron-scan microscopy and by the chemical analysis of the solutions shows that, in a sulphuric acid medium, the corrosion process of the MSRR 7047 and NCl3ADbc nickel superalloys is controlled by the anodic dissolution. The corrosion takes place by the selective attack of the γ' phase. At lower anodic potentials the biggest amount of metal loss is that of the alloy base, namely the nickel. Depending on the agressivity of the medium, the selective corrosion is self-sustaining by local corrosion current flowing-through the main phases of the alloys, characterized by different stabilities to the acid medium (γ' — anode ; γ — cathode). The selectivity of the corrosion attack generates some distorsions in the evolution of anodic polarization curves, the amplitude of which is determined by the medium agressivity. At higher anodic potentials (more than 0.4 V|s.c.e.) from the MSRR 7047 alloy, with a high carbon content, the TiC is selectively dissolved. The lack of uniformity of the E-i and E-v dependences is attributed to the changes arising in the ratio of components on the alloy surface as compared to the one in the bulk.

Изучение при помощи простых и комбинированных электрохимических методов, электронной сканирующией микроскопии и химического анализа растворов указывает на тот факт, что в среде серной кислоты процесс коррозии сверхсплавов никеля типа MSRR 7047 и NCl3ADbc протекает под контролем анодного растворения, избирательно, с приоритарным извлечением фазы γ'. При низких значениях анодных потенциалов доля основы сплава в потере металла является значительной. В зависимости от степени агрессивности среды самоподдерживается селективная коррозия за счет местных коррозионных токов, текущих между фазами сплавов с различной стабильностью по отношению к среде (γ' — анод; γ — катод). Селективный характер коррозии определяет появление искажений в эволюции анодных кривых поляризации, амплитуда которых задается степенью агрессивности среды. При повышенных анодных потенциалах (свыше 0,4 в|с.к.э.), из высокоуглеродистого сплава MSRR 7047 селективно извлекается TiC. Неоднородность в эволюции E—i, E—v относят к изменениям, появляющимся в соотношении между компонентами сплава на его поверхности, по сравнению с этим соотношением в массе сплава.

Dintre metodele de protecție anticorosivă, alierea reprezintă una dintre soluțiile cu cea mai mare eficiență și frecvență de aplicare.

Alierea unei baze metalice (metal sau aliaj) vizează, de regulă, mai multe obiective care interesează atît creșterea rezistenței la coroziune, cît și îmbunătățirea caracteristicilor mecanice, de sudabilitate, prelucrabilitate sau refractaritate.

Din acest motiv, marea majoritate a sistemelor aliate cu utilizare practică conțin mai mulți componenți care acționează asupra unora dintre caracteristicile complexului metalic obținut.

Prezența mai multor componente metalice într-un aliaj induce un grad avansat de neuniformitate com-

Dr. chim. SULTANA CIOLAC și chim. PAULA DROB, ICECHIM — București. Centrul de Chimie Fizică.
Ing. IOAN ROMAN, fiz. PETRU NIȚĂ și ing. MARIANA DRAGNEA, Întreprinderea Metalurgică Română pentru Aeronautică — București.

poziţională şi structurală, extrem de greu de controlat. Neuniformitatea compoziţională este generată de diferenţa în ceea ce priveşte solubilităţile elementelor de adaos în baza de aliere, de formarea compuşilor intermetalici cu comportare proprie şi, în plus, de impurităţile inerente unui sistem complex.

Aportul factorului structural la comportarea sistemelor aliate prezintă o deosebită importanţă, organizarea internă a acestora determinînd forma atacului corosiv.

Simpla evaluare a vitezelor de atac, pentru caracterizarea proprietăţilor anticorosive, se dovedeşte total insuficientă în cazul sistemelor metalice complexe, întrucît coroziunea generalizată este cea mai inofensivă formă de atac [1]. Problema devine cu atît mai acută cu cît în general sistemele metalice complexe sînt destinate exploatării în condiţii de solicitare ridicată, în care factorii chimici, mecanici şi termici acţionează simultan generînd forme grave de atac, cum sînt: coroziunea selectivă, coroziunea intergranulară, coroziunea fisurantă sub tensiune, coroziunea prin fragilizare cu hidrogen, coroziunea la oboseală etc.

Cu toate dificultăţile legate de complexitatea fenomenului de coroziune, volumul imens de date acumulate prin cercetarea diferitelor clase de sisteme aliate a permis stabilirea unor linii directoare în ceea ce priveşte alegerea partenerilor de aliere. Din punct de vedere practic, însă, de o mare importanţă este stabilirea corelaţiilor dintre diagramele de fază şi rezistenţa la coroziune. Ele dau informaţii asupra proporţiilor optime de aliere şi a tratamentelor termice ce asigură uniformitatea maximă a sistemelor aliate.

Atunci cînd asemenea date nu sînt disponibile, singurul mod de a stabili compatibilitatea sistem metalic/mediu corosiv este de a se examina comportarea la coroziune a fiecărui caz în parte.

Cunoştinţele disponibile în prezent recomandă procedeele electrochimice de investigare în medii de acizi reducători ca furnizînd cele mai complete date privitoare la efectele pe care le au alierea şi tratamentele termice asupra gradului şi a formei de atac.

În acest sens, lucrarea expune rezultatele studiului a două superaliaje cu baza nichel în mediu de acid sulfuric.

Partea experimentală

Compoziţia nominală a aliajelor investigate este următoarea:

– NCl3ADbc: C:0,03–0,07; Al:5,5–6,5; Co: 0,0–1,0; Cr:11,0–13,0; Mo:3,8–5,2; Ti:0,4–1,0; Zr: 0,05–0,15; Si:0,0–0,15; Mn:0,0–0,25; P: 0,0––0,015; Cu:0,0–0,5; Fe: 0,0–0,5; Ni- rest;

– MSRR7047: C:0,15–0,20; Al: 5,0–6,0; B: 0,010–0,020; Co: 13,0–17,0; Cr: 8,0–11,0; Mo: 2,0–4,0; Ti: 4,5–5,0; V: 0,7–1,2; Zr: 0,02–0,09; Nb: 0,0–0,25; W: 0,0–0,2; Ni-rest.

Se observă că cele două superaliaje se diferenţiază în principal prin conţinutul în C, Cr, Co, Ti, V şi Nb.

Din produsele turnate, netratate termic, s-au debitat electrozi cilindrici cu filet interior, care anterior experimentelor au fost şlefuiţi şi degresaţi.

Investigarea comportării la coroziune în mediu de acid sulfuric s-a efectuat prin aplicarea metodelor de polarizare electrochimică, analiză chimică a soluţiilor şi microscopie electronică cu baleiaj. Experimentele s-au condus în H_2SO_4 2N (pregătit din reactiv chimic pur şi apă bidistilată), în stare stagnantă, cu grad normal de aerare, termostatat la 60°C, înaintea venirii în contact cu materialele cercetate.

Observaţiile electrochimice s-au efectuat într-o celulă unicompartimentată, folosindu-se ca referinţă electrodul saturat de calomel.

Ca tehnici electrochimice de studiu s-au folosit polarizarea potenţiostatică şi evaluarea pierderii de metal la potenţial controlat.

Polarizarea potenţiostatică s-a aplicat în trepte de 50 mV/5 min, înscriindu-se curbele $E-i$ directe (din domeniul catodic către cel anodic) şi ocazional reverse (din domeniul transpasiv spre valori mai coborîte de potenţial), pe baza cărora s-au stabilit valorile parametrilor de polarizare electrochimică.

Se menţionează că anterior ridicării curbelor în sens direct, electrozii au fost menţinuţi în soluţie aproximativ 1 h şi că perioada de preimersie a fost complet eliminată în cazul polarizării reverse.

Pierderea de metal la potenţial controlat (care îmbină procedeul gravimetric cu cel potenţiostatic) a fost aplicată pentru stabilirea dependenţelor anodice parţiale.

Analiza chimică a soluţiilor s-a efectuat prin spectrofotometrie de absorbţie atomică, pentru stabilirea cantităţii de elemente (Ni, Co, Cr, Mo) trecute în soluţie după polarizări la potenţial controlat.

Microscopia electronică cu baleiaj, cu mărire de pînă la 10 000 x, a permis examinarea formei de atac a suprafeţei electrozilor polarizaţi anodic la diferite valori de potenţial.

Rezultate experimentale

Curbele potenţiostatice globale pentru cele două superaliaje, înscrise în sensul direct şi revers, sînt prezentate în figurile 1 şi 2. Din examinarea acestora rezultă că în ambele cazuri pe curbele directe se constată existenţa a trei maxime de curent, în timp ce pe curbele reverse se observă un singur maxim evident şi o singură inflexiune. Acest răspuns diferit la direcţia de polarizare este atribuit deosebirilor în ceea ce priveşte starea iniţială a suprafeţei, respectiv a duratei de contact cu mediul anterior polarizării.

Parametrii de polarizare extraşi din cele două figuri sînt centralizaţi în tabelul 1, în care s-au notat cu $E_p^{1,2,3}$ valorile potenţialelor corespunzătoare curenţilor maximi $i_{crt}^{1,2,3}$ înregistraţi pe curbele directe, cu E_p şi i_{crt} – mărimile corespunzătoare de pe curbele reverse, cu E_{pc} şi i_p – potenţialul de pasivare completă şi, respectiv, curentul corespunzător şi cu E_T potenţialul de transpasivitate.

Datele tabelate indică valori apropiate sau identice pentru E_{cor}, E_p^1, E_p^2, i_{crt}^1, i_{crt}^2, i_p şi E_T. Diferenţa majoră între cele două superaliaje intervine la potenţiale superioare, în valorile E_p^3 şi i_{crt}^3.

Tabelul 1

PARAMETRII ELECTROCHIMICI DE POLARIZARE A SUPERALIAJELOR NCl3ADbc ŞI MSRR 7047 ÎN H_2SO_4 2N, LA 60°C

Parametrul E mV/e.s.c.i, μA/cm²	NCl3ADbc		MSRR 7047	
	sens de polarizare			
	direct	revers	direct	reverse
E_{cor}	−275; −300	−250; −300	−250; −275	−250; −275
E_p	—	−200	—	−200
E_p^1	−250	—	−250	—
E_p^2	−50	—	−50	—
E_p^3	+250	—	+650	—
E_{pc}	+300	+225	+210	+250
i_{crt}	—	1 068	—	1 224,5
i_{crt}^1	1 199,3	—	1 287,7	—
i_{crt}^2	298,2	—	239,4	—
i_{crt}^3	32,6	—	382,2	—
i_p	35,0	14,0	46,0	65,0

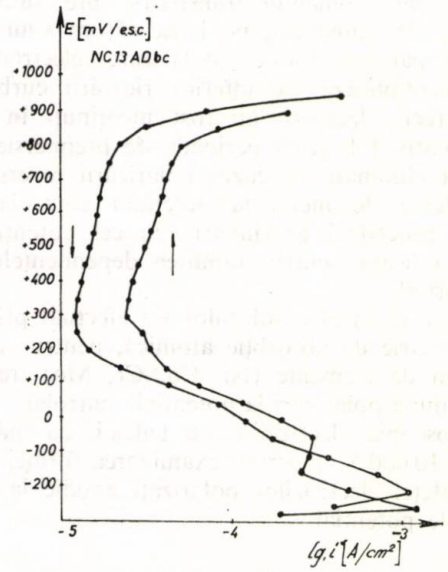


Fig. 1. Curbe anodice globale, directe şi reverse, pentru NCl3ADbc, în H_2SO_4 2N, aerat, la 60°C.

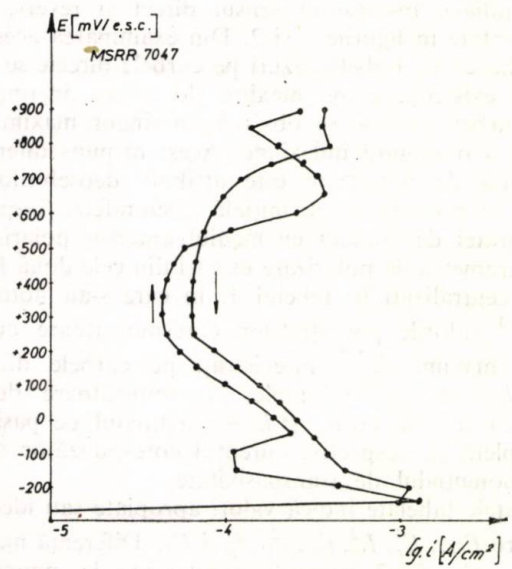


Fig. 2. Curbe anodice globale, directe şi reverse, pentru MSRR 7047 în H_2SO_4 2N, aerat, la 60°C.

Procedînd la o rearanjare a curbelor din figurile 1 şi 2, după direcţia de polarizare, se pot delimita mai multe domenii de potenţial în care apar deformări în evoluţia curentului. Astfel, luînd în considerare curbele directe, conform figurii 3, se pot distinge următoarele intervale:

Domeniul I — de la $E_{cor} \div -150$ mV, care acoperă primul maxim anodic. După atingerea valorii comune $E_p^1 = -250$ mV şi $i_{crt}^1 \approx 1200$ μA/cm², se poate constata o reducere a curentului ce ar putea fi provocată fie de un proces de tranziţie activ—pasiv, fie de reducerea unor specii cationice trecute în soluţie în domeniul activ de dizolvare.

Domeniul II — de la $-150 \div +200$mV, care acoperă cea de-a doua buclă anodică cu maxime la $E_p^2 = -50$ mV şi $i_{crt}^2 \approx 250$ μA/cm². Procesele responsabile de noua creştere de curent pot fi dizolvări de faze din aliaj sau oxidări de specii trecute în soluţie în domeniul I.

Domeniul III — de la $+200 \div +500$ mV pentru MSRR 7047 şi de la $+300 \div +800$ mV pentru

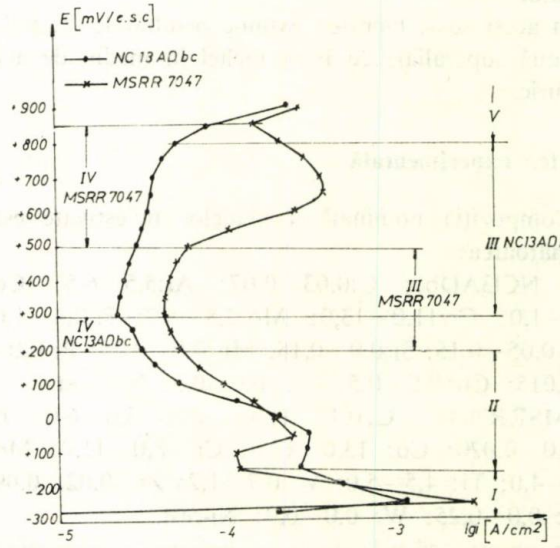


Fig. 3. Diviziunea pe domenii de potenţial a curbelor anodice directe ale NCl3ADbc şi MSRR 7047.

NCl3ADbc marchează domeniul de pasivitate în care vitezele de dizolvare prin film sînt relativ reduse (de ordinul zecilor de microamperi pe unitatea de suprafață).

Domeniul IV — acoperă o inflexiune redusă pentru NCl3ADbc (+200 mV ÷ +300 mV) și o buclă largă (+500Vm ÷ +850mV) pentru MSRR 7047.

Domeniul V — la potențiale mai mari de +800 mV corespunzătoare dizolvării transpasive.

Pe curbele reverse, unele din zonele menționate anterior sînt absente. Astfel, după cum se vede din figura 4, domeniul II (corespunzător celei de-a doua bucle) apare ca o inflexiune ușor de trecut cu vederea dacă nu s-ar cunoaște mersul curbei directe. Domeniul IV pentru NCl3ADbc nu se mai poate evidenția, dar continuă să se mențină pentru MSSRR 7047. Domeniul III prezintă curenți mai mici și stabilitate mai mare pentru NCl3ADbc, comparativ cu MSRR 7047, ca rezultat al deosebirilor în gradul de activitate al suprafețelor la potențiale anodice superioare.

Pentru a căpăta indicații suplimentare asupra aportului reacțiilor de oxidare a superaliajelor la procesul global de coroziune, s-a apelat la procedeul combinat, gravimetric la potențial controlat, ridicîndu-se curbele anodice parțiale.

Testul s-a efectuat integral pentru MSRR 7047 și parțial pentru NCl3ADbc, observațiile efectuîndu-se pe unul și același electrod, polarizarea fiind aplicată imediat după imersia în electrolit. Durata de polarizare a fost de 3—5 h, în funcție de intensitatea procesului cunoscută din curbele globale.

Figura 5 prezintă date comparative ale variațiilor $E-i$ și $E-v$ pentru MSRR 7047, care relevă faptul că sinuozitățile curbei anodice parțiale sînt similare cu cele consemnate pe curba globală, fiind decalate pe scara potențialului spre valori mai pozitive, ca urmare a deosebirilor dintre condițiile de polarizare (starea suprafeței și durata de aplicare a potențialului).

Se observă existența a două maxime de dizolvare corespunzătoare domeniilor I și II și creșterea gradului de atac în domeniile IV și V. În domeniul III, care ocupă o plajă redusă de potențial (300 mV), viteza de dizolvare (v) este relativ ridicată (0,5 g/m²h).

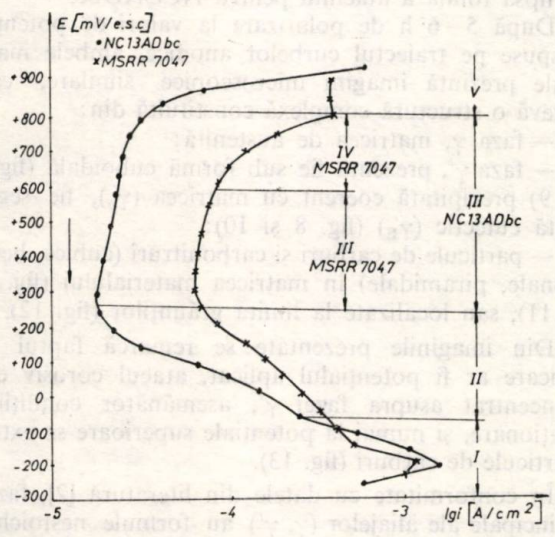


Fig. 4. Diviziunea pe domenii de potențial a curbelor anodice reverse.

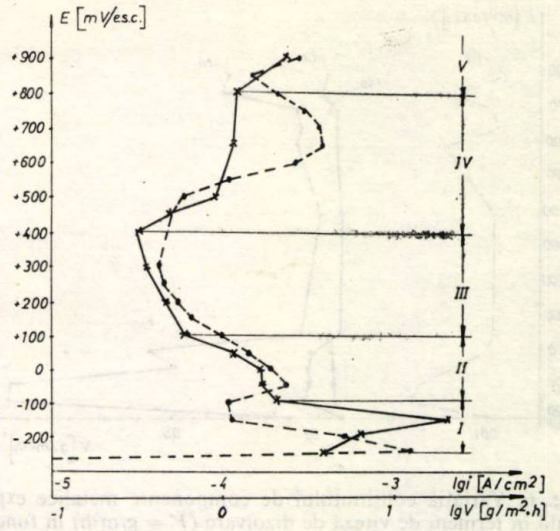


Fig. 5. Curbe anodice comparative pentru MSRR7047 înscrise în H_2SO_4 2N, la 60°C:
— : — . — globală; — x — x — parțială.

Similitudinile dintre curbe indică controlul anodic al procesului de coroziune la interfața cu mediul.

Examinarea cu microscopul optic a electrozilor după polarizare relevă existența atacului selectiv în domeniile I și II (în care se înregistrează viteze maxime de dizolvare) și produși de coroziune colorați în domeniul transpasiv.

Pentru superaliajul NCl3ADbc, polarizat la cîteva valori de potențial situate în pozițiile critice consemnate în figura 3, s-au găsit vitezele de coroziune specificate în tabelul 2. Astfel, se constată valori foarte mari ale vitezei de coroziune în domeniul I, unde superaliajul suferă atac selectiv puternic, valori mici (asemănătoare MSRR 7047) în domeniul II (1,7 ÷ 2 g/m²h) și, de asemenea, foarte reduse în domeniul transpasiv (ceea ce indică aportul altei reacții de oxidare la stabilirea valorii curentului net măsurat pe curba globală).

Tabelul 2

VITEZA DE COROZIUNE (g/m². h) DETERMINATĂ DIN PIERDEREA DE METAL LA POTENȚIAL CONTROLAT, PENTRU NCl3ADbc, ÎN H_2SO_4, LA 60°C

Domeniul	Potențial aplicat, mV/e.s.c.,	v, g/m²·h
I	−250	13,1935
II	−100	1,4914
	−50	1,3872
III	+650	0,2470
V	+900	0,9484

Informații suplimentare asupra coroziunii în H_2SO_4 2N la 60°C s-au obținut din analiza prin spectrofotometrie de adsorbție atomică a principalelor specii metalice trecute în mediu prin polarizare timp de 5—6 h, la potențial controlat, pentru aliajul MSRR

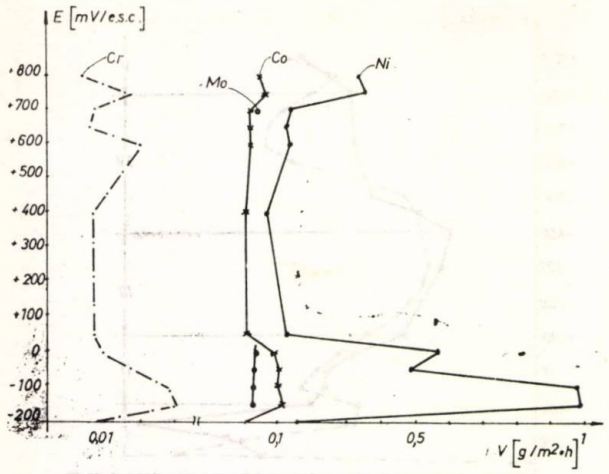


Fig. 6. Variaţia conţinutului de componente metalice exprimată în termeni de viteză de dizolvare (V = g/m²h) în funcţie de potenţialul de polarizare aplicat aliajului MSRR 7047, în mediu de H_2SO_4 2N, la 60°C.

7047. Rezultatele obţinute sînt prezentate în figura 6, în coordonate potenţial—viteză de dizolvare (g/m²h).

După cum se remarcă, cantitatea cea mai mare de componentă metalică trecută în soluţie o reprezintă nichelul, care manifestă două maxime de dizolvare la valori de potenţial identice cu cele consemnate pe curba anodică parţială, în domeniile I şi II, şi o creştere uşoară în domeniul IV, la $E_{apl} > +400$ mV.

Dizolvarea Co (ca şi Co^{2+}) atinge valorile cele mai mari pe intervalele de potenţial corespunzătoare domeniilor I şi II.

Fig. 7. MSRR 7047, × 10 000, expus în condiţii staţionare soluţiei de H_2SO_4 2N, la 60°C. Atac al fazei γ'_P.

Fig. 8. MSRR 7047, × 3000. Condiţii staţionare. Atac al fazei γ_E.

Molibdenul trece în soluţie cu aceeaşi viteză, independent de valoarea potenţialului aplicat, situaţie ce caracterizează dizolvarea sa transpasivă.

Cromul este prezent în mediu în cantităţi foarte reduse, dar dependenţa gradului său de dizolvare de potenţial înregistrează, de asemenea, valori maxime corespunzător domeniilor I + II şi mici variaţii în domeniul IV.

Examinarea prin microscopie electronică cu baleiaj a celor două superaliaje după 1 h de contact cu mediul acid (durata de preimersie ce a precedat înscrierea curbelor directe de polarizare) indică existenţa unor zone atacate pentru aliajul MSRR 7047 (fig. 7 şi 8) şi lipsa totală a atacului pentru NCl3ADbc.

După 5—6 h de polarizare la valori de potenţial dispuse pe traiectul curbelor anodice, ambele materiale prezintă imagini microscopice similare, care relevă o structură complexă constituită din:

— faza γ, matricea de austenită;

— faza γ', prezentă fie sub formă cuboidală (fig. 7 şi 9) precipitată coerent cu matricea (γ'_p), fie segregată eutectic (γ'_E) (fig. 8 şi 10);

— particule de carburi şi carbonitruri (cubice, hexagonale, piramidale) în matricea materialului (fig. 10 şi 11), sau localizate la limita grăunţilor (fig. 12).

Din imaginile prezentate se remarcă faptul că, oricare ar fi potenţialul aplicat, atacul corosiv este concentrat asupra fazei γ', asemănător condiţiilor staţionare, şi numai la potenţiale superioare se extrag particule de carburi (fig. 13).

În conformitate cu datele din literatură [2], fazele principale ale aliajelor (γ, γ') au formule nestoichiometrice de tip $Ni_xCo_yMo_zCr_t$, diferenţa dintre ele provenind din valorile coeficienţilor x, y, z şi t.

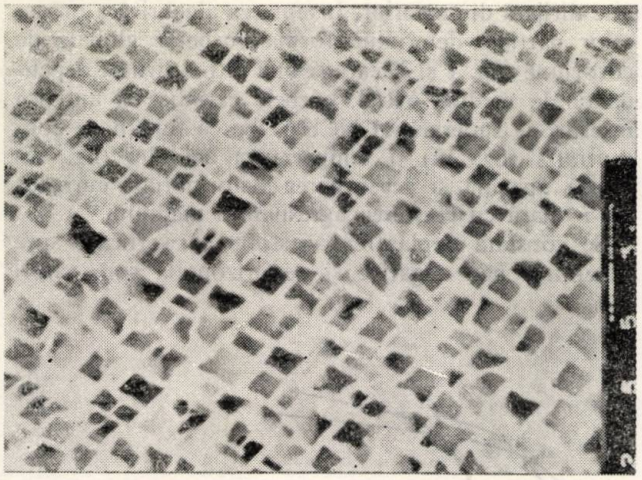


Fig. 9. MSRR 7047, × 5000. $E_{apl} = -150$ mV. Atac al fazei γ'_p.

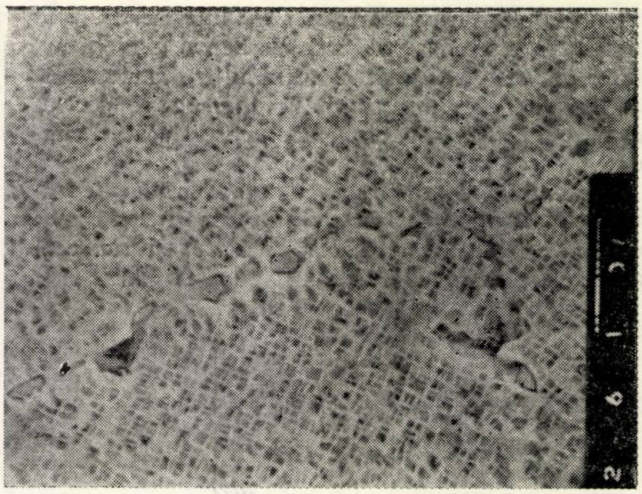


Fig. 12. MSRR 7047, × 1500. $E_{apl} = -100$ mV. Carburi și carbonitruri dispuse la limita grăunților cristalini.

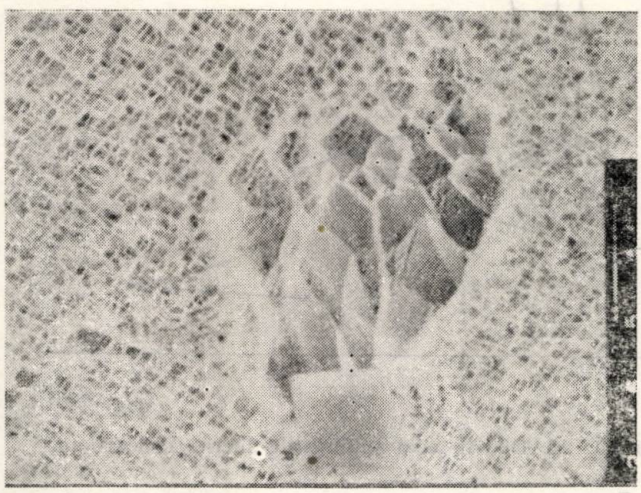


Fig. 10. MSRR 7047, × 1500. $E_{apl} = -150$ mV. Atac al fazei γ'_E; carbură neatacată.

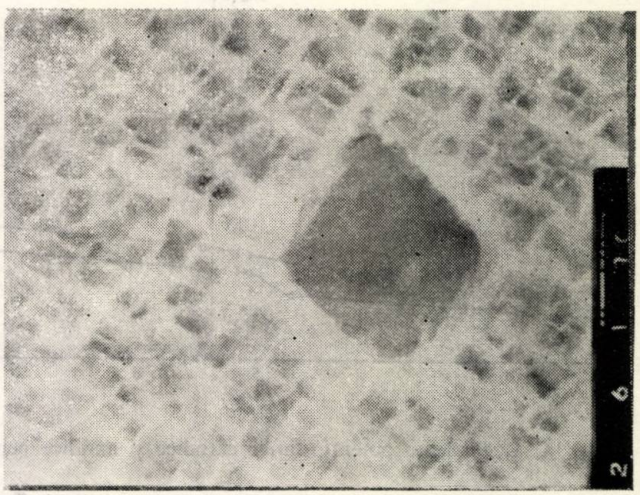


Fig. 13. MSRR 7047, × 5000. $E_{apl} = +800$ mV. Gol rămas după dizolvarea unei carburi.

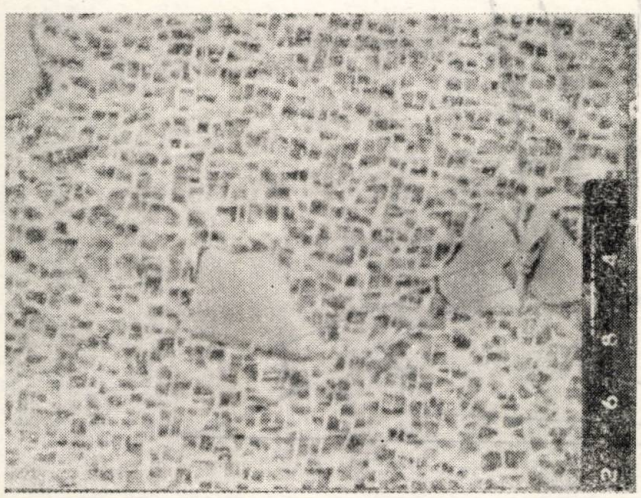


Fig. 11. MSRR 7047, × 2500. $E_{apl} = +50$ mV. Atac al fazei γ'_p; carburi și carbonitruri neatacate în matricea materialului.

Discutarea rezultatelor

Posibilitatea evidențierii structurii superaliajelor prin microscopie electronică cu baleiaj, după simpla expunere în H_2SO_4, 2N, la 60°C (MSRR 7047), sau sub condiții de polarizare (ambele superaliaje), constituie o dovadă a naturii selective a procesului de coroziune. Totodată, corespondența curbelor anodice globale, parțiale și a variației conținutului de componente în soluție indică faptul că distorsionările dependențelor $E-i$ sînt generate de factori ce aparțin sistemului metalic și nu unor procese de oxidoreducere a speciilor ionice trecute în soluție.

Dizolvarea prioritară a fazei γ', pusă în evidență prin examenul microscopic, îndreptățește să se presupună că aceasta prezintă o rezistență mai redusă decît matricea de austenită, γ.

Pe această bază s-ar putea explica declanșarea spontană a atacului (observată după 1 h pe MSRR 7047). Diferența de stabilitate a fazelor γ, γ' determină instituirea unor celule locale de coroziune, care, în

absența polarizării exterioare, se autoîntrețin prin curenții ce se scurg de la faza mai activă (anodul γ'), către cea mai puțin activă (catodul γ). Intensitatea atacului este condiționată atît de diferența de electronegativitate a fazelor, cît și de raportul ariilor acestora.

În condițiile de polarizare, curenților locali de coroziune li se adaugă cei proveniți din procesele de oxidare (ionizare a speciilor metalice) și reducere (a depolarizanților din mediu), a căror participare este dirijată din exterior. Însumarea algebrică a proceselor parțiale determină forma curbelor globale de coroziune (fig. 1 și 2) care se află într-o strînsă dependență de mediu. Astfel, curbele catodice și anodice înscrise pe superaliajul NCl3ADbc ca funcții de concentrația (fig. 14) și temperatura acidului (fig. 15) indică apariția și accentuarea deformărilor curbelor $E-i$ odată cu creșterea agresivității mediului.

Se constată deplasarea acestora pe verticală spre potențiale mai negative și pe orizontală spre valori

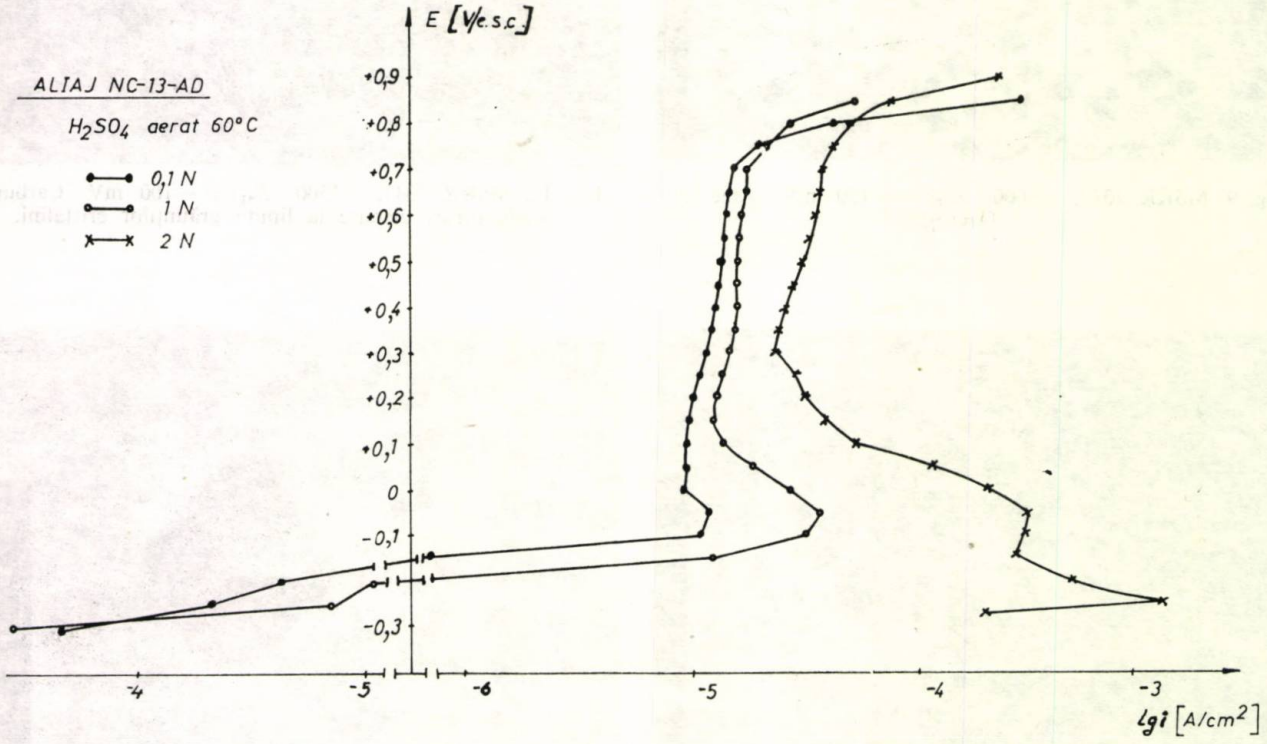


Fig. 14. Dependențe potențiostatice catodice și anodice pentru NC 13ADbc în acid sulfuric de diferite concentrații.

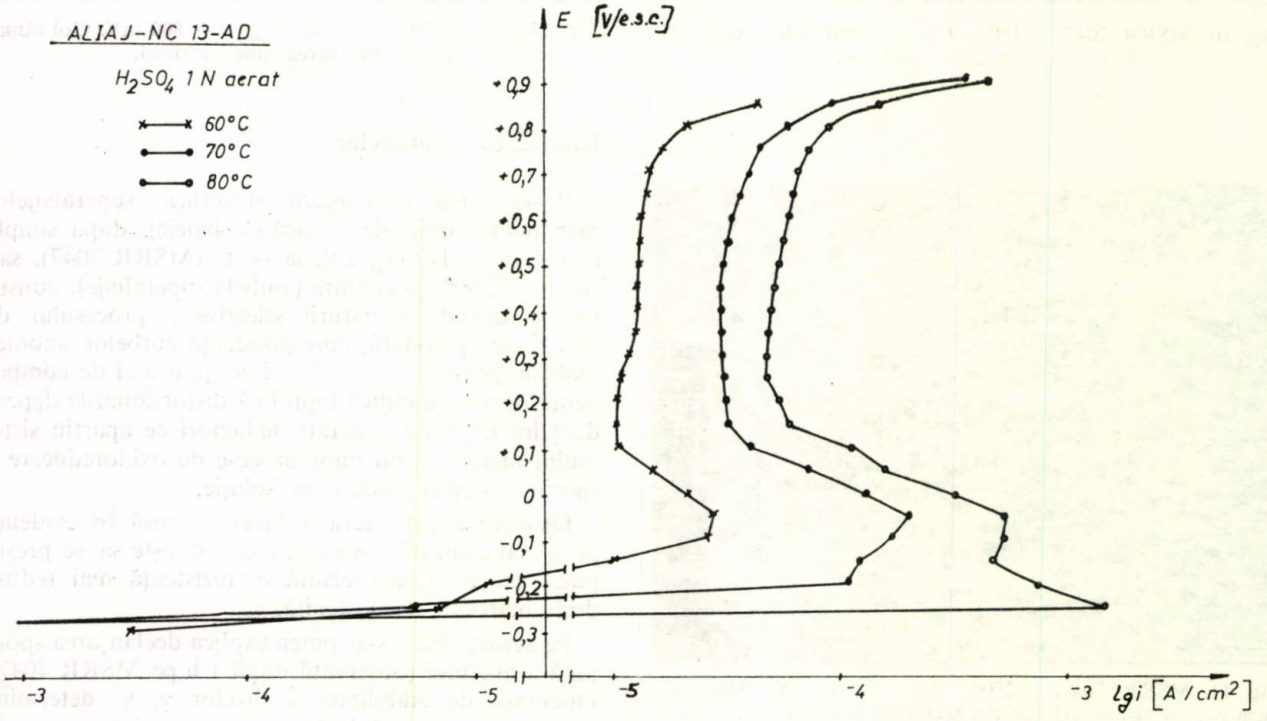


Fig. 15. Efectul temperaturii asupra formei curbelor catodice și anodice ale NCl3ADbc în H_2SO_4 1N.

mai mari de curent, domeniile I şi II fiind clar delimitate în condiţii de agresivitate crescută.

Cauzele care pot conduce la modificarea formei curbelor de polarizare, precum şi a conţinutului de metal din soluţie, la apariţia maximelor de dizolvare (domeniile I şi II), pot fi următoarele:

— dizolvarea fazei mai active (γ') însoţită de îmbogăţirea suprafeţei în faza mai puţin activă (γ);

— dizolvarea succesivă a fazelor principale ale aliajului în ordinea γ', γ;

— dizolvarea concomitentă a celor două faze cu participare proporţională conţinutului lor în aliaj.

Datele disponibile şi metodele de lucru folosite nu permit să se decidă între aceste posibilităţi. Astfel, microscopia electronică cu baleiaj informează numai asupra prezenţei şi formei fazelor din aliaje, fără a da relaţii asupra proporţiei deţinute de acestea sau a profunzimii atacului rezultat prin extragerea prioritară a fazei γ'. Elucidarea fenomenului de coroziune în domeniul potenţialelor inferioare necesită studii electrochimice suplimentare şi folosirea altor tehnici de examinare a stării suprafeţei.

În domeniul potenţialelor superioare (zona IV), creşterile de curent şi pierderea de metal pot fi puse pe seama dizolvării carburilor.

Rezultatele studiilor întreprinse de Kolotîrkin şi colaboratorii [3] asupra caracteristicilor electrochimice ale TiC, NbC şi Mo_2C în mediu de H_2SO_4 şi efectele prezenţei acestora asupra comportării la coroziune a unor oţeluri şi aliaje Cr—Ni arată că, dintre cele trei carburi cercetate, carbura de titan este cea mai activă, dizolvarea ei începînd de la aproximativ 0,5 V/e.s.c. (în timp ce Mo_2C şi NbC încep să se dizolve la aproximativ 0,1 şi respectiv 1,2 V/e.s.c.).

În acest studiu cea de-a treia buclă anodică se manifestă la potenţiale mai pozitive decît 0,4 V, numai pentru aliajul MSRR 7047, caracterizat printr-un conţinut ridicat de carbon. Datele obţinute sînt în acord bun cu studii similare efectuate pe aliaje de nichel [4—5]. În lucrările citate se menţionează că dizolvarea carburilor este atribuită unui proces de coroziune selectivă, în care extragerea TiC catalizează procesul de dizolvare a aliajului.

Superaliajul NCl3ADbc, prin conţinutul redus în carbon, depăşeşte intervalul IV de potenţiale fără a prezenta bucla de curent caracteristică dizolvării selective a carburii de titan.

Concluzii

Din datele prezentate se desprind următoarele aspecte de interes:

1. În mediu de acid sulfuric, superaliajele pe bază de nichel investigate suferă atac selectiv, prin extragerea prioritară a fazei γ', intensitatea atacului fiind dependentă de agresivitatea mediului (concentraţie, temperatură) şi de condiţiile de polarizare. La potenţiale anodice inferioare, din pierderea totală de metal o pondere importantă revine bazei de aliere.

2. Procesul de coroziune selectivă se autoîntreţine prin curenţii locali ce se scurg între fazele aliajului ce posedă stabilitate diferită în condiţiile de încercare (H_2SO_4 la 60°C).

3. Atacul concentrat asupra fazei γ' şi TiC conduc la modificarea raportului componentelor structurale la suprafaţa aliajului, faţă de cel din masa aliajului, determinînd apariţia unor distorsionări în curbele anodice de polarizare, a căror amplitudine este condiţionată de agresivitatea mediului electrolitic.

4. Corespondenţa curbelor anodice globale, parţiale şi a conţinutului de componente metalice în electrolit recomandă folosirea acidului sulfuric de concentraţie 2N, la temperatura de 60°C, cu polarizări în zonele de maxim ale variaţiilor $E—i$, drept condiţii optime de atac al suprafeţelor aliajelor (tip MSRR 7047 şi NCl3ADbc), în vederea evidenţierii structurii acestora prin microscopie electronică cu baleiaj.

Bibliografie

1. KOLOTÎRKIN, YA. M., Zascita Met., XI, nr. 6, 1975, p. 675.
2. SIMS, CH. T., şi HAGEL, N. C., „The supperalloys" Cap. 2, Ed. J.W.L. New York, London and Sydney, 1972.
3. KOLOTÎRKIN, YA. M., KNIAZHEVA, V. M., NEIMAN, N. S. şi PANCHESHNAYA, V. P., „Proceedings of the 5th International Congress on Metallic Corrosion" Tokyo, Japan, 1972, p. 232.
4. KNIAZHEVA, V. M., KOLOTÎRKIN, YA. M., VEDENEEVA, M. A., şi RAMAZENOVA R. S., Him. Prom., nr. 5, 1964, p. 381.
5. ANDRUŞOVA, N. B., KNIAZHEVA, V. M., KOLOTÎRKIN YA. M., BABAKOV, A. A., şi USTIMENKO, M. YU. Zascita Met., III, nr. 5, 1967, p. 536.

Intrat în redacţie: 26.X.1987

ALECSANDRU PAVEL
CEZARINA DASCĂLU

Calculul termotehnologic al faclelor industriale. III

C.Z.: 662

Se exemplifică datele de calcul privind proiectarea termotehnologică pentru coşul unei facle industriale deservind un grup de supape de siguranţă şi vasele de faclă corespunzătoare. Se prezintă un mare volum de date de teren (experimentale) avînd ca obiect de studiu coşul a cinci facle integrate în instalaţii tehnologice de etilenă şi coşul a două facle dintr-o instalaţie tehnologică de reformare catalitică.

The calculation data regarding the thermotechnological design of the furnace of an industrial flare serving a group of safety valves and the respective recipients are illustrated. The paper presents a great number of data resulted from the study of a furnace with five flares in ethylene plants and of a furnace with two flares in a catalytic reforming plant.

Приводятся примеры расчетных данных, касающихся термотехнологического проектирования дымовой трубы промышленного факела, обслуживающего группу предохранительных клапанов и соответствующие факельные сосуды. Представлен большой объем данных с производства (экспериментальных), полученных при изучении трубы для пяти факелов, интегрированных в технологические установки этилена и трубы для двух факелов технологической установки каталитического риформинга.

Datele de calcul

Coşul unei facle tehnologice deservind un grup de supape de securitate (datele respective sînt prelucrate după K e n t [2]. Se consideră o faclă tehnologică ce asigură descărcarea probabilă simultană de la mai multe supape de securitate (siguranţă), potrivit datelor centralizate în tabelul 1. Condiţiile coşului acestei facle sînt următoarele: nivelul baric de închidere (vertical) → 101,283 kN/m² (abs.) = 1,013 bar (abs.); temperatura atmosferei înconjurătoare → T_n = 294 K = = 21°C; viteza vîntului → w_v = 32,2 km/h = 8,94 m/s; temperatura gazelor la coşul de faclă → 277°C = 550 K.

Pentru gazele (vaporii) care se descarcă prin faclă, factorii de calcul ce interesează sînt centralizaţi în tabelul 2. Viteza sunetului, în mediul gazos (hidrocarburi + vapori de apă) evacuat prin coşul de faclă, este [pentru M_g = = 32,30 · 10^{-3} kg/mol, R = 8,31434 J/(mol.K) şi T_n = = 294 K]:

$$w_s = \sqrt{\frac{\gamma_g R T_n}{M_g}} = \sqrt{\frac{1{,}198 \cdot 8{,}31434 \cdot 294}{32{,}30 \cdot 10^{-3}}} =$$

$$= 301 \text{ m/s}, \qquad (1)$$

pentru M_1 = 0,20 rezultînd (fig. 7, [6]):

$$w = 0{,}20 \quad w_s = 0{,}20 \cdot 301 = 60{,}2 \text{ m/s},$$

respectiv:

$$w_{max} = 0{,}50 \quad w_s = 0{,}50 \cdot 301 = 150{,}5 \text{ m/s}.$$

Aria necesară A_c, în m², a secţiunii transversale tehnologice a coşului de faclă, rezultată din ecuaţia clasică a continuităţii, şi anume:

$$wA_c = G_V, \ \text{m}^3_N/\text{s} \qquad (2)$$

pentru ρ_g = 1,34 kg/m^3_N (la presiunea absolută de 1,013 bar, temperatura termodinamică de 294 K şi $G_V = G_M/\rho_g$ = = (405 002/3 600) / 1,34, va fi:

$$A_c = \frac{G_V}{w} = \frac{G_M}{\rho_g w} = \frac{405\,002}{3600 \cdot 1{,}34 \cdot 60{,}2} = 1{,}39 \text{ m}^2. \qquad (3)$$

Prin urmare, diametrul tehnologic $D = D_c$, m, al coşului de faclă se calculează cu formula:

$$D_c = \left(\frac{4 A_c}{\pi}\right)^{1/2} = \left(\frac{4 \cdot 1{,}39}{\pi}\right)^{1/2} = 1{,}33 \text{ m} \cdot \qquad (4)$$

Se adoptă D_c = 1 400 mm.

Conform figurii 7 din [6], L/D_c = 118 şi, deci, pentru lungimea (înălţimea) maximă a flăcării rezultă: L = 118 D_c = = 118 · 1,400 = 165,2 m.

Fluxul energetic al flăcării se determină cu formula (30) din [7], obţinîndu-se (tabelul 2):

$$Q_f = (405\,002/0{,}454) \cdot (55{,}97 \cdot 10^6/3{,}73 \cdot 10^4) \cdot \frac{379}{32{,}30} =$$

$$= 1{,}57 \cdot 10^{10} \text{ BTU/HR},$$

adică: Q_f = 1,57 · 10^{10} · 0,293 = 4 602 MW, respectiv:

$$Q_f = 1{,}57 \cdot 10^{10} \cdot 0{,}252 = 3{,}958 \cdot 10^9 \text{ kcal/h}.$$

Prof. dr. ing. ALECSANDRU PAVEL, Institutul de Petrol şi Gaze — Ploieşti, Facultatea de Utilaje şi Tehnologie Petroliere.
Ing. CEZARINA DASCĂLU, Combinatul Petrochimic — Borzeşti.

Tabelul 1

DEBITUL MASIC ÎNSUMAT CORESPUNZĂTOR DECLANȘĂRII SIMULTANE A SUPAPELOR DE SECURITATE NOMINALIZATE [2]

Supapa de securitate nr.	Gazele (vaporii) care se descarcă la faclă	Masa molară corespunzătoare, kg/kmol	Debitul molar, kmol/h	Debitul masic corespunzător G_M, kg/h
1	hidrocarburi	33	2 450	80 850
	apă (vapori)	18	2 690	48 420
2	hidrocarburi	33,4	2 580	86 172
3	hidrocarburi	28	965	27 020
4	hidrocarburi	42	3 870	162 540
Total	hidrocarburi	36,2	9 865	356 582
	apă (vapori)	18	2 690	48 420
Total general	—	—	12 555	405 002

Tabelul 2

CENTRALIZAREA FACTORILOR DE CALCUL PENTRU GAZELE (VAPORII) CARE SE DESCARCĂ PRIN FACLĂ [2]

Gazele (vaporii) care se descarcă la faclă	Fracția molară a componenților, n	Masa molară corespunzătoare $M = m$, kg/kmol	Produsul (nm), kg/kmol	Simplexul (exponentul adiabatic), γ	Produsul (γnm), $\frac{kg}{kmol}$	Căldura de transformare q_{tr}, $J//m^3_N$	Produsul (nq_{tr}), J/m^3_N
Hidrocarburi	0,786	36,2	28,45	1,18	33,57	$71,2\ 10^6$	$55,97 \cdot 10^6$
Apă (vapori)	0,214	18	3,85	1,33	5,12	0	0
Total	1,000	—	32,30	—	38,69	—	$55,97 \cdot 10^6$

$M_g = m_g = 32{,}30$ kg/kmol

$\gamma_g = \frac{\gamma nm}{nm} = \frac{38{,}69}{32{,}30} = 1{,}198$

$q'_{tr} = 55{,}97 MJ/m^3_N$

Pentru (formula 9 în [7]):

$$\varepsilon_f = 0{,}20 \sqrt{\frac{(55{,}97 \cdot 10^6/3{,}73 \cdot 10^4)}{900}} = 0{,}258,$$

valoarea fluxului energetic superficial efectiv (real) al flăcării faclei, calculată cu formula (23) din [7], este:

$$q_f = \frac{0{,}258 \cdot (4\,602 \cdot 10^6)}{4\pi R_f^2} = \frac{94{,}48 \cdot 10^6}{R_f^2},\ W/m^2 \qquad (5)$$

din restricția (fig. 8, [6]):

$$q_f = \frac{94{,}48 \cdot 10^6}{R_f^2} \leqslant q_a = 1\,388\ W/m^2 \qquad (6)$$

rezultînd:

$$R_f \geqslant \sqrt{\frac{94{,}48 \cdot 10^6}{1\,388}} = 260{,}9\ m.$$

Întrucît (formula 52, [7], cu $q_{f\,max}$, W/m^2):

$$z_H^2 = \frac{0{,}258 \cdot (4\,602 \cdot 10^6)}{4\pi q_{f\,max}} = \frac{94{,}48 \cdot 10^6}{q_{f\,max}},\ m^2 \qquad (7)$$

pentru înălțimea H a coșului de faclă, cu formula (53) din [7], se obține (L, m):

$$H = \frac{1}{2}\left[\left(165{,}2^2 + 4 \cdot \frac{94{,}48 \cdot 10^6}{q_{f\,max}}\right)^{1/2} - 165{,}2\right] =$$

$$= \frac{1}{2}\left[\left(165{,}2^2 + 3{,}7792 \cdot 10^8\, q_{f\,max}^{-1}\right)^{1/2} - 165{,}2\right],\ m \qquad (8)$$

această din urmă ecuație rezolvîndu-se prin iterații în tabelul 3.

Adoptîndu-se $H = 105$ m, cu formula (55) din [7], se obține (pentru $x_f = R_f = 260{,}9$ m):

$$x_0 = \sqrt{260{,}9^2 - 105 \cdot (105 + 165{,}2)} = 199{,}24\ m \rightarrow 200\ m.$$

În condițiile acțiunii vîntului cu $w_{v\,max} = w_v = 8{,}94$ m/s, unghiul de deviere al flăcării β (fig. 8 în [7]) va fi:

$$\operatorname{tg}\beta = \frac{w_v}{w} = \frac{8{,}94}{60{,}2} = 0{,}1496 \rightarrow \beta = 8{,}5^0,\ \text{pentru care:}$$

$\sin\beta = \sin 8{,}5^0 = 0{,}1478$; $\cos\beta = \cos 8{,}5^0 = 0{,}9890$, rezultînd (formula 58 în [7], cu $x_f = R_f = 260{,}9$ m):

$$x_0 = (168{,}44 - 105) \cdot 0{,}1478 +$$

$$+ \sqrt{260{,}9^2 - [105 + (168{,}44 - 105) \cdot 0{,}9890]^2} =$$

$$= 209{,}2\ m \rightarrow 210\ m,$$

aici z_H fiind calculat cu formula (50), [7] și avînd, deci, valoarea:

$$z_H = \sqrt{105 \cdot (105 + 165{,}2)} = 168{,}44\ m.$$

Dacă se ia în considerație efectul de jet, cu (formula 44, [7] pentru $D = D_c = 1{,}4$ m): $a = 12{,}57\, D_c = 12{,}57 \cdot 1{,}400 = 17{,}6$ m, atunci, întrucît (formula 54, [7]):

$$z'_H = \sqrt{(105 + 17{,}6) \cdot [(105 + 17{,}6) + 165{,}2]} = 187{,}84\ m,$$

se obține:

— în circumstanțele cu $w_v \rightarrow 0$ (descărcarea prin faclă se face în aerul atmosferic liniștit), cînd $\beta = 0$ (formula 59, [7]):

Tabelul 3

CALCULUL PRIN ITERAȚII AL DURATEI τ_e ȘI AL ÎNĂLȚIMII H A COȘULUI DE FACLĂ, ÎN CONDIȚIILE DESCĂRCĂRII LIBERE–PRIN FACLĂ — ÎN AERUL ATMOSFERIC LINIȘTIT, (FĂRĂ VÎNT)

Iterația nr.	Durata de autosalvare (prin fugă) τ_e, presupusă, s	Valoarea maximă a fluxului energetic superficial $q_{f\ max}$ (fig. 9, [6]), W/m²	Înălțimea H, m, calculată cu (8)	Durata de autosalvare (prin fugă) τ_e, s, calculată* cu formula (57), [7]
1	0,0	10 410	43,49	39,8
2	39,8	2 839	117,65	30,6
3	30,6	3 533	100,60	33,3
4	33,3	3 218	107,62	32,3
5	32,3	3 407	103,29	32,9

* Pentru $x_f = R_f = 260{,}9$ m.

$$x_0' = \sqrt{x_f^2 - z_H'^2} = \sqrt{R_f^2 - z_H'^2} = \sqrt{260{,}9^2 - 187{,}84^2} =$$

$$= 181{,}07 \text{ m} < x_0 = = 199{,}24 \text{ m},$$

deci $x_0' \to 182$ m < 200 m;

— în circumstanțele cu $w_v = 8{,}94$ m/s (descărcarea prin facla, în atmosferă, se face în prezența acțiunii vîntului (formula 59, [7], cu $\beta \neq 0$):

$$x_0' = (187{,}84 - 105) \cdot 0{,}1478 +$$

$$+ \sqrt{260{,}9^2 - [105 + (187{,}84 - 105) \cdot 0{,}9890]^2} =$$

$$= 194{,}25 \text{ m} < x_0 = 209{,}2 \text{ m},$$

deci $x_0' \to 195$ m < 210 m.

Prin urmare, coșul de facla calculat are următoarele caracteristici funcțional-tehnologice: $D = D_c = 1\,400$ mm; $H = 105$ m; $L = 165{,}2$ m, raza cercului de securitate, la nivelul solului, în jurul axului său vertical, fiind de minimum 182 m $= x_0'$ (fără vînt) și de maximum 210 m $= x_0$ (cu vînt), respectiv: $x_0', x_0 \in [182; 210]$ m.

Calculul nomografic al diametrului tehnologic pentru un coș de facla. Condițiile descărcării/evacuării prin coșul unei facle tehnologice sînt următoarele: $G_v \to M_v = 50$; $T_v = 423$ K $= 150$°C $=$ circa 300°F și $G_M = 150$ t/h $=$ $=$ circa 330 000 LB./HR. Se cere determinarea diametrului tehnologic $d_f = D$ al (capului de ardere al) coșului respectiv, valorificîndu-se metoda grafoanalitică a lui T a n [8, 9].

În alternativa faclei fără fum, cu formula (64), [7], se obține:

$$d_f^2 = D^2 = \frac{330\,000}{1\,370} \cdot \sqrt{\frac{300}{50}} = 590{,}0231 \text{ in}^2,$$

deci: $d_f = D = 24{,}3$ in $\to 617$ mm, iar din nomograma redată în figura 12 din [7] rezultă direct (și aproximativ): $d_f = D = 30{,}0$ in $\to 762$ mm $\geqslant 617$ mm.

Prin urmare, calculul nomografic al diametrului $d_f = D$ este cu totul aproximativ, valorile corespunzătoare avînd doar semnificație orientativă.

În alternativa faclei cu fum, rezultă: $d_f' = 0{,}85$ d$_f$ $=$ $= 0{,}85 \cdot 617 = 524{,}45$ mm $\to 525$ mm, respectiv: $d_f' =$ $= 0{,}85 \cdot 762 = 647{,}7$ mm $\to 648$ mm.

Pentru a asigura funcționarea faclei atît în alternativa fără fum, cît și în cea cu fum, se adoptă: $d_f' \to D = 700$ mm. Dacă, de exemplu, corespunde $\gamma_v = 1{,}35 \neq 1{,}20$, atunci se impune corecția [7, 8]:

$$d_f'' = \left(1{,}05\ \gamma_v^{-0{,}25}\right) D = (1{,}05 \cdot 1{,}35^{-0{,}25}) \cdot 700 =$$

$$= 681{,}87 \text{ mm},$$

în final rezultînd:

$$d_f'' \to D = 682 \text{ mm} \to 685 \text{ mm}.$$

Calculul nomografic al diametrului tehnologic pentru un vas de facla. Condițiile descărcării/evacuării prin intermediul unui vas de facla orizontal, cu flux tehnologic simplu, sînt cele din aplicația numerică precedentă. Se cere să se determine diametrul tehnologic D_{vf} al vasului respectiv, folosindu-se metoda grafoanalitică a lui T a n [8, 9].

Cu formula (65), [7], se obține:

$$D_{vf}^2 \approx \frac{330\,000}{9\,900} \cdot \sqrt{\frac{300}{50}} = 81{,}65 \text{ FT}^2,$$

deci: $D_{vf} = 9{,}04$ FT. $= 2\,756$ mm $\to 2\,760$ mm, iar din nomograma redată în figura 12 din [7] rezultă direct (și aproximativ): $D_{vf} = 11{,}40$ FT. $= 3\,477$ mm $\to 3\,480$ mm.

Așadar, calculul nomografic al diametrului D_{vf} este, la rîndul său, cu totul aproximativ, valorile corespunzătoare avînd numai semnificație orientativă.

Se adoptă: $D_{vf} = 3\,000$ mm, rezultînd: $D_{vf}/D = 3\,000\ /$ $/\ 700 = 4{,}29$, deci [7]: $3{,}000\ D < D_{vf} = 4{,}29\ D < 4{,}50\ D$

Datele de teren (experimentale)

Datele de teren, determinate experimental, care se vor prezenta și prelucra în continuare, s-au preluat după K e n t [3].

Cazul a cinci facle integrate în instalații tehnologice de etilenă. Cele cinci seturi de date experimentale (tabelele 4 și 5) corespund — fiecare în parte — unor facle industriale ale unor instalații tehnologice de etilenă, convențional, faclele respective fiind notate cu $F-1 \ldots 5$. În diferite puncte la sol, aflate la distanța x_0 față de baza (axei) coșului de facla (fig. 1, [7]), temperatura s-a măsurat cu termometre de laborator din sticlă, potrivit amenajării schematizate în figura 1.

Introducînd notațiile: d_t — diametrul termometrului de laborator, din sticlă, m; l_t — lungimea aceluiași termometru, m: $\varepsilon_s = 0{,}94$ — emisivitatea termometrului din sticlă (indice s); α_t — transmisivitatea termică a corpului (din sticlă al) termometrului, W/(m² · K); $\Delta T = \Delta t$ — diferența

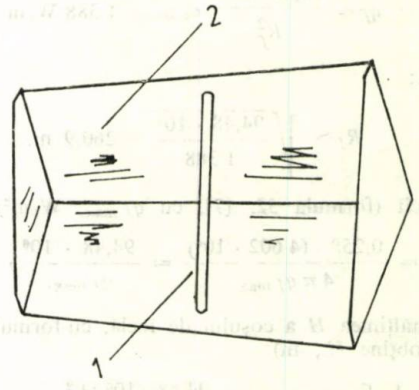


Fig. 1. Schematizarea amenajării termometrelor de laborator din sticlă pentru citirea temperaturii la sol în condițiile faclelor F-1...5 [3]:

1 — termometrul de laborator, din sticlă, cu diametrul $d_t = 1/4$ in $= 6{,}35$ mm;
2 — suprafața interioară a casetei de suport, vopsită în negru-mat (nelucitor).

Tabelul 4

DATELE DE OPERARE, EXPERIMENTALE (DE TEREN, DUPĂ [3]), PENTRU FACLELE F-1...5

Denumirea caracteristicii tehnologice, simbolurile şi unităţile de măsură corespunzătoare	Valorile numerice pentru facla				
	F-1	*F*-2	*F*-3	*F*-4	*F*-5
Debitul masic de gaze/vapori la faclă, respectiv sarcina faclei, $G_M = G_{comb}$, kg/h	14 210	14 210	16 208	16 208	16 208
Înălţimea coşului de faclă H, m	32,64	32,64	32,64	32,64	32,64
Lungimea flăcării faclei L, m	15,00	15,00	16,01	16,01	16,01
Debitul de abur la faclă, respectiv la coşul faclei, G_{abur}, kg/h	908	908	908	908	908
Temperatura ambiantă t_n, °C	23	25	25,8	25,8	22,5
Cota $z_{II} = \sqrt{H(H+L)}$ (formula 50 şi fig. 1, [7]), m	39,43	39,43	39,85	39,85	39,85

Tabelul 5

CARACTERISTICILE ŞI FACTORII DE CALCUL PRIVIND GAZELE/VAPORII CARE SE DESCARCĂ/EVACUEAZĂ, PRIN INTERMEDIUL FACLELOR F-1...5, ÎN ATMOSFERĂ [3]

Componentul (gazos)	Masa molară, m	Fracţia masică, g_M	Fracţia molară, n	Produsul nm	Căldura masică de transformare (combustie) $q_{tr\,M}$, J/kg	$l_{comb} = g_M q_{trM}$, J/kg	Valorile coeficienţilor de reacţie (combustie)							
							tabelul 2, [7]				produsul			
							B (O_2)	*C* (CO_2)	*D* (H_2O)	*E* (N_2)	*nB*	*nC*	*nD*	*nE*
CH_4	16	0,226	0,390	6,24	$49,96 \cdot 10^6$	$11,29 \cdot 10^6$	2,0	1	2	8	0,780	0,390	0,780	3,12
C_2H_4	28	0,296	0,292	8,18	$47,06 \cdot 10^6$	$13,93 \cdot 10^6$	3,0	2	2	12	0,876	0,584	0,584	3,50
C_2H_6	30	0,098	0,090	2,70	$47,41 \cdot 10^6$	$4,65 \cdot 10^6$	3,5	2	3	14	0,315	0,180	0,270	1,26
C_3H_6	42	0,239	0,158	6,64	$46,24 \cdot 10^6$	$11,05 \cdot 10^6$	4,5	3	3	18	0,711	0,474	0,474	2,84
C_4H_8	56	0,141	0,070	3,92	$45,08 \cdot 10^6$	$6,36 \cdot 10^6$	6,0	4	4	24	0,420	0,280	0,280	1,68
Total	—	1,000	1,000	27,68	—	$47,28 \cdot 10^6$	—	—	—	—	3,102	1,908	2,388	12,40

de temperatură termodinamică, K → °C, pentru aria suprafeţei receptoare (indice *r*) de termoiradiaţie a termometrului utilizat corespunde următoarea formulă evidentă de calcul: $A_r = d_t l_t$, m², iar pentru aria suprafeţei de difuzie (indice *d*) termică a termometrului respectiv corespunde formula: $A_d = \pi d_t l_t$, m², astfel că, în condiţii de echilibru termic, rezultă (q_d conform egalităţii 27, [7]): $\varepsilon_s q_d A_r = \alpha_t A_d \Delta t$, W, de unde se obţine (pentru $\varepsilon_s = 0,94$):

$$q_d = \frac{\alpha_t A_d \Delta t}{\varepsilon_s A_r} = 3,342\ \alpha_t \Delta t = \frac{\varepsilon_t Q_f}{4\pi x_f^2}, \quad \text{W/m}^2 \qquad (9)$$

respectiv:

$$\varepsilon_t = \frac{4\pi x_f^2}{Q_f} q_d = 42 \frac{x_f^2 \alpha_t \Delta t}{Q_f}. \qquad (10)$$

Rezultatele calculelor, efectuate în conformitate cu această din urmă formulă, sînt centralizate în tabelul 6. Emisivitatea flăcării neluminoase ε_{fn}, ale cărei valori intervin în tabelul 6, s-a determinat potrivit tabelului 7.

Emisivitatea totală ε_t, calculată cu formula (10), s-a reprezentat grafic, în dependenţă de creşterea observată a temperaturii ambiante Δt (tabelul 6), în figura 2. Aşadar, ε_t se amplifică cu creşterea Δt a temperaturii ambiante, datorită efectului termoiradiant al flăcării faclei, dispersia punctelor calculate şi poziţionate în figura 2 explicîndu-se prin erorile de măsurare şi citire, prin deviaţia termometrului faţă de direcţia radiaţiei termice şi, de asemenea, prin efectele convecţiei. Ca atare, se impune o corectare pentru ε_t calculat cu formula (10), dreapta din figura 2 — în coordonate LOG-LOG — dîndu-l tocmai pe ε_t corectat, ale cărui valori sînt reţinute în tabelul 6.

În figura 3, este ilustrată dependenţa emisivităţii totale nete corectate de simplexul caracterizant (x_f/R_f), pentru dreapta generalizatoare (în coordonate LOG-LOG) corespunzînd ecuaţiei [3]:

$$\varepsilon_t = \frac{10}{(x_f/R_f)^{1,5}}; \qquad (11)$$

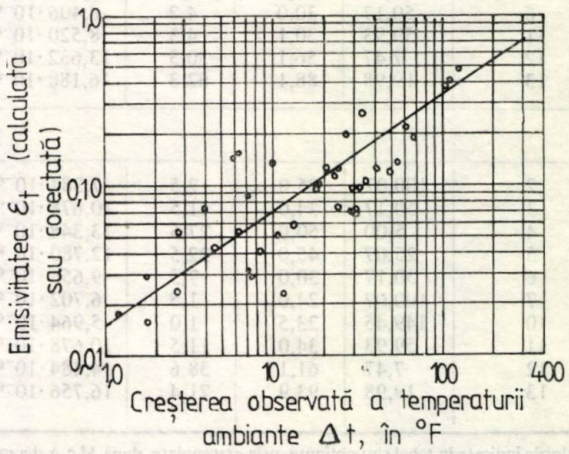


Fig. 2. Dependenţa $\varepsilon_t = \varepsilon_t(\Delta t)$, corespunzătoare condiţiilor faclelor *F*-1...5 [3]: creşterea de temperatură Δt s-a măsurat cu termometrul de laborator din sticlă; punctele corespund valorilor ε_t corectate; t_m(°C) = (5/9) [t_m(°F) — 32]; $\Delta t = t_m - t_n$.

Tabelul 6

REZULTATELE ANALIZELOR NUMERICE EFECTUATE PENTRU FACLELE F-15 (DUPĂ [3])

Nr. convențional al punctului în care s-a măsurat temperatura la sol	Distanța x_0 (fig. 1, în [7]), m	Temperatura măsurată t_m, °C	Diferența de temperatură $\Delta t = t_m - t_n$,	Transmisivitatea termică* α_t, W/(m²·K)	Fluxul energetic superficial disponibil q_d (formula 9), W/m²	Distanța radială x_f (fig. 1 în [7]). m	Emisivitatea *calculată* ε_t (formula 10)	Emisivitatea *corectată* ε_t (fig. 2)	Simplexul $(x_f R_f)$ (nota 1)	Simplexul $[\varepsilon_t(\text{corectat})/\varepsilon_{fm}]$
				FACLA *F*-1						
1	150,37	26,2	3,2	$7,952 \cdot 10^{-6}$	85,82	155,25	0,1402	0,054	49,75	0,370
2	100,07	28,7	5,7	$9,088 \cdot 10^{-6}$	174,16	107,67	0,1370	0,072	34,50	0,493
3	50,17	33,5	10,5	$10,338 \cdot 10^{-6}$	362,83	63,75	0,1000	0,110	20,40	0,753
5	25,07	39,5	16,5	$11,644 \cdot 10^{-6}$	643,62	46,67	0,0952	0,145	14,95	0,993
6	50,17	29,0	6,0	$9,088 \cdot 10^{-6}$	182,99	63,75	0,0504	0,074	20,40	0,506
7	100,07	27,0	4,0	$8,236 \cdot 10^{-6}$	110,43	107,67	0,0870	0,056	34,50	0,384
8	150,37	26,5	3,5	$7,952 \cdot 10^{-6}$	93,39	155,25	0,1528	0,051	49,75	0,349
9	100,07	24,0	1,0	$5,964 \cdot 10^{-6}$	19,88	107,67	0,0156	0,022	34,50	0,151
10	149,45	26,5	3,5	$7,952 \cdot 10^{-6}$	93,39	154,33	0,1510	0,051	49,50	0,349
11	59,93	41,5	18,5	$11,928 \cdot 10^{-6}$	738,27	71,68	0,2570	0,160	23,00	1,095
12	7,47	39,5	16,5	$11,644 \cdot 10^{-6}$	643,62	40,26	0,0700	0,145	12,90	0,992
				FACLA *F*-2						
1	150,37	26,5	1,5	$6,532 \cdot 10^{-6}$	32,81	155,25	0,0536	0,029	49,75	0,199
2	100,07	29,4	4,4	$8,520 \cdot 10^{-6}$	126,83	107,67	0,0995	0,060	34,50	0,411
3	50,17	35,0	10,0	$10,224 \cdot 10^{-6}$	342,32	63,75	0,0943	0,105	20,40	0,720
4	5,00	31,5	6,5	$9,372 \cdot 10^{-6}$	203,81	40,57	0,0228	0,078	13,00	0,534
5	25,07	38,5	13,5	$11,076 \cdot 10^{-6}$	501,01	46,67	0,0740	0,130	14,95	0,890
6	50,17	29,0	4,0	$8,236 \cdot 10^{-6}$	110,43	63,75	0,0304	0,056	20,40	0,383
11	59,93	40,0	15,0	$11,360 \cdot 10^{-6}$	571,06	71,68	0,1910	0,140	23,00	0,958
12	7,47	41,9	16,9	$11,644 \cdot 10^{-6}$	660,97	40,26	0,0720	0,150	12,90	1,026
13	19,98	58,9	33,9	$14,200 \cdot 10^{-6}$	1615,36	44,23	0,2140	0,240	14,20	1,641
				FACLA *F*-3						
1	150,37	28,0	2,2	$7,100 \cdot 10^{-6}$	51,43	155,55	0,0735	0,037	46,70	0,248
2	100,07	28,0	2,2	$7,327 \cdot 10^{-6}$	53,00	107,97	0,0365	0,037	32,40	0,248
3	50,17	39,4	13,6	$11,076 \cdot 10^{-6}$	504,80	64,05	0,1225	0,130	19,25	0,870
4	5,00	49,0	23,2	$12,780 \cdot 10^{-6}$	990,67	40,02	0,0942	0,185	12,05	1,240
5	25,07	44,0	18,2	$11,928 \cdot 10^{-6}$	725,65	46,97	0,0950	0,155	14,10	1,040
6	50,17	30,0	4,2	$8,406 \cdot 10^{-6}$	117,37	64,05	0,0285	0,058	19,25	0,389
12	7,47	48,2	22,4	$12,496 \cdot 10^{-6}$	933,88	40,41	0,0905	0,180	12,15	1,208
13	19,98	85,0	59,2	$15,904 \cdot 10^{-6}$	3155,00	44,53	0,3740	0,350	13,40	2,345
				FACLA *F*-4						
1	150,37	26,5	0,7	$5,396 \cdot 10^{-6}$	12,05	155,55	0,0173	0,017	46,70	0,114
2	100,07	28,0	2,2	$7,214 \cdot 10^{-6}$	52,37	107,97	0,0361	0,038	32,40	0,255
3	50,17	39,0	13,2	$10,792 \cdot 10^{-6}$	476,41	64,05	0,1103	0,125	19,25	0,838
4	5,00	43,1	17,3	$11,814 \cdot 10^{-6}$	681,48	40,02	0,0648	0,150	12,05	1,005
5	25,07	45,6	19,8	$12,212 \cdot 10^{-6}$	806,10	46,97	0,1050	0,165	14,10	1,106
6	50,17	30,0	4,2	$8,406 \cdot 10^{-6}$	117,37	64,05	0,0285	0,058	19,25	0,389
11	59,93	30,1	4,3	$8,520 \cdot 10^{-6}$	134,72	71,68	0,0410	0,064	21,50	0,429
12	7,47	56,1	30,3	$13,632 \cdot 10^{-6}$	1381,89	40,41	0,1340	0,220	12,15	1,475
13	19,98	88,1	62,3	$16,188 \cdot 10^{-6}$	3375,85	44,53	0,4000	0,365	13,40	2,450
				FACLA *F*-5						
2	100,07	25,0	2,5	$7,384 \cdot 10^{-6}$	61,84	107,97	0,0426	0,041	32,40	0,275
3	50,17	34,0	11,5	$10,678 \cdot 10^{-6}$	411,10	64,05	0,1000	0,115	19,30	0,771
4	5,00	50,0	27,5	$13,348 \cdot 10^{-6}$	1230,45	40,02	0,1170	0,208	12,05	1,395
5	25,07	45,0	22,5	$12,780 \cdot 10^{-6}$	965,43	46,97	0,1260	0,180	41,10	1,208
6	50,17	30,0	7,5	$9,656 \cdot 10^{-6}$	242,62	64,05	0,0588	0,086	19,25	0,577
7	100,07	24,0	1,5	$6,702 \cdot 10^{-6}$	33,76	107,97	0,0233	0,029	32,40	0,195
10	149,45	23,5	1,0	$5,964 \cdot 10^{-6}$	19,88	154,33	0,0282	0,025	46,40	0,168
11	59,93	34,0	11,5	$10,678 \cdot 10^{-6}$	411,10	71,68	0,1255	0,115	21,50	0,770
12	7,47	61,1	38,6	$14,484 \cdot 10^{-6}$	1874,07	40,41	0,1812	0,260	12,15	1,742
13	19,98	93,9	71,4	$16,756 \cdot 10^{-6}$	4006,85	44,53	0,4750	0,390	13,40	2,620

* Valorile indicate în tabel sînt obținute, prin extrapolare, după M c A d a m s [4].

Note. 1. Raza medie R_f a sferei, la periferia căreia dispare efectul radiant al flăcării faclei, s-a calculat cu formula corespunzătoare (21) din [7], precum Q_f, W. *2.* Fluxul energetic superficial disponibil s-a calculat cu formula: $q_d = 3,342\ \alpha_t \Delta t$. *3.* Valorile Q_f, care intervin în formula (10), sînt cele calculate în tabelul 7.

Tabelul 7

DETERMINAREA EMISIVITĂȚII FLĂCĂRII NELUMINOASE [3]

Simbolul mărimii caracteristice și unitățile de măsură corespunzătoare	Valorile numerice pentru faclele	
	F-1,2	*F*-3,4,5
N_t (formula 35 [7], tab. 5)	16 696	16 696
p_c (fomula 36 [7]), ATM. (bar)	0,114	0,114
p_a (formula 37 [7]), ATM. (bar)	0,143	0,143
$l_{comb}\ G_{comb}$ (tab. 4, 5), MW	186,625	212,865
$l_{abur}\ G_{comb}$ lucrarea [7] și tab. 4), MW	0,994	0,994
Q_f (lucrarea [7]), MW	185,631	211,871
R_f (formula 21 [7]), m (FT.)	3,124 (10,22)	3,378 (10,90)
(p_cR_f), bar. m, respectiv FT. ATM.	0,356 (1,165)	0,385 (1,242)
(p_aR_f), bar. m, respectiv FT. ATM.	0,447 (1,460)	0,483 (1,560)
ε_c (fig. 2 [7])	0,076	0,078
ε_a (fig. 2 [7])	0,118	0,120
$\Delta\varepsilon$ (fig. 3 [7])	0,048	0,049
ε_{fn} (formula 31 [7])	0,146	0,149

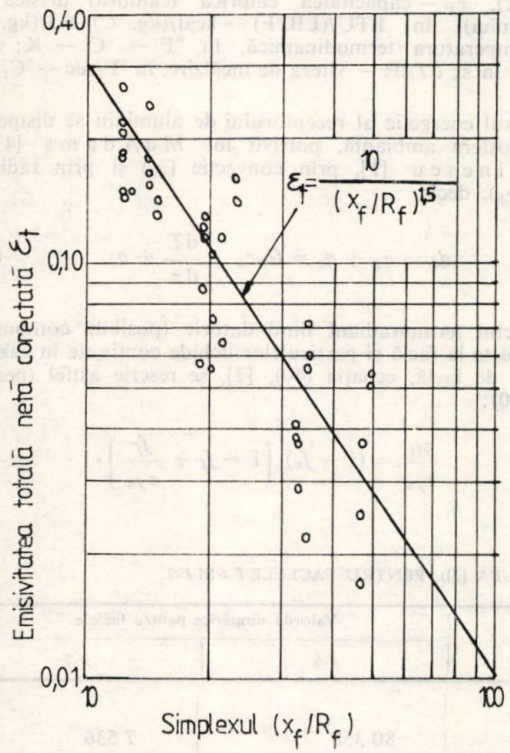


Fig. 3. Dependența $\varepsilon_t = \varepsilon_t(x_f/R_f)$, corespunzătoare condițiilor faclelor *F*-1...5 [3]: punctele corespund valorilor ε_t corectate; dreapta corespunde valorilor emisivității totale nete corectate ε_t.

așadar, emisivitatea totală netă corectată ε_t se diminuează cu creșterea simplexului (x_f/R_f).

Dependența simplexului emisivității totale nete (corectate) de simplexul caracterizant (x_f/R_f) este redată în figura 4, pentru dreptele generalizatoare (în coordonate LOG-LOG) rezultînd:

— în alternativa flăcării luminoase (dreapta *1*, fig. 4):

$$\frac{\varepsilon_t}{\varepsilon_{fn}} = \frac{68}{(x_f/R_f)^{1,5}}; \qquad (12)$$

— în alternativa flăcării neluminoase (dreapta 3, fig. 4):

$$\frac{\varepsilon_t}{\varepsilon_{fn}} = \frac{15}{(x_f/R_f)^{1,5}}, \qquad (13)$$

în această din urmă alternativă, la limită, obținîndu-se:

$$\varepsilon_t/\varepsilon_{fn} = 1 \rightarrow x_f/R_f = 6{,}0822 \rightarrow x_f = 6{,}0822\ R_f. \qquad (14)$$

De remarcat, în figura 4, că flacăra faclelor avute în vedere pulsează — probabil datorită închiderii hidraulice —, fluctuînd între o luminozitate joasă (curba 3) și o luminozitate ridicată (curba 1).

Pentru flacăra neluminoasă (curba 3, fig. 4), ecuația (26) în [7] se metamorfozează astfel (formula 38, [7]):

$$\varepsilon_{tn} = (1 - f_a)\ \varepsilon_{fn},$$

rezultînd $(\varepsilon_t \rightarrow \varepsilon_{tn}$, ec. 13):

$$\frac{\varepsilon_{tn}}{\varepsilon_{fn}} = 1 - f_a = \frac{15}{(x_f/R_f)^{1,5}}, \qquad (15)$$

de unde se obține următoarea dependență funcțională:

$$1 - f_a = \varphi\,(x_f/R_f). \qquad (16)$$

Împărțind (40) din [7] prin ε_{fn}, pentru flacăra luminoasă (curba *1* în fig. 4) rezultă:

$$\frac{\varepsilon_{tl}}{\varepsilon_{tn}} = (1 - f_a)\left[(1 - f_f) + \frac{\varepsilon_f}{\varepsilon_{fn}} f_f\right], \qquad (17)$$

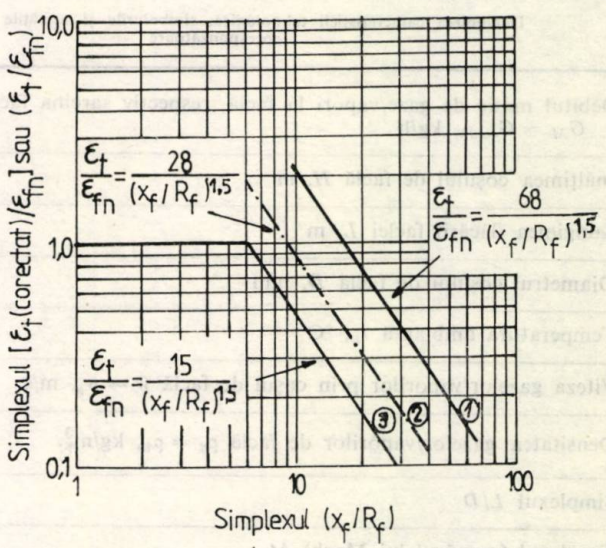


Fig. 4. Dependența simplexului emisivității totale nete corectate $[\varepsilon_t(\text{corectat})/\varepsilon_{fn}]$ de simplexul caracterizat (x_f/R_f), corespunzătoare condițiilor faclelor *F*-1...7[3]:

dreptele *1* — flăcăra luminoasă; *2* — zero preamestec cu aer; *3* — flacăra neluminoasă corespund valorilor emisivității totale nete corectate ε_t; în figurile 3 și 4, raza R_f este cea care intervine în ecuația (23).

după operarea substituțiilor (12, 14) obținîndu-se ($\varepsilon_t \to \varepsilon_{tl}$, ec. 12):

$$1 - f_f + \frac{\varepsilon_f}{\varepsilon_{fn}} f_f = 4{,}533,$$

de unde (pentru faclele $F-1...5$) se află că:

$$f_f = \frac{3{,}533}{(\varepsilon_f/\varepsilon_{fn})^{-1}} \cdot \qquad (18)$$

Dacă se admite (ceea ce este rezonabil [3]) că emisivitatea ε_f a fluxului format și a particulelor solide (funingine) aflate în suspensie în flacăra faclei este unitară ($\varepsilon_f = 1{,}0$), atunci din (18) rezultă expresia mai simplă:

$$f_f = \frac{3{,}533}{\varepsilon_{fn}^{-1} - 1}, \qquad (19)$$

care s-a valorificat la elaborarea tabelului 8.

Tabelul 8

FRACȚIA MASICĂ A COMPONENȚILOR (GAZELOR) CARE FORMEAZĂ FUMUL/FUNINGINEA ÎN CONDIȚIILE FACLELOR F-1...5 [3]

Simbolul mărimii caracteristice și unitățile de măsură corespunzătoare	Valorile numerice pentru faclele	
	F-1,2	*F*-3,4,5
ε_{fn} (tab. 7)	0,146	0,149
f_f (formula 19)	0,604	0,619
G_{aer} [3], kg/h	2,724	2 724
$G_{comb} = G_M$ (tab. 4), kg/h	14,210	16 208
G_{aer}/G_{comb}	0,192	0,168
$(G_{aer}/G_{comb})_f$ [3]	0,650	0,650
$f_{f\,max}$ (lucrarea [7])	0,857	0,835
max. $f_{f\,max} = 0{,}857$		—

Cazul a două facle integrate într-o instalație tehnologică de reformare catalitică. Cele două facle, notate convențional prin *F*-6 și *F*-7, au — fiecare în parte — următoarea funcție tehnologică: *F*-6 → descarcă/evacuează în atmosferă din secția de reacție *RC*, iar *F*-7 → descarcă/evacuează de asemenea în atmosferă din secția de separare *RC*. Datele de operare pentru aceste facle sînt redate în tabelul 9.

În diferite puncte la sol, aflate la distanțele de 30,5 m și 91,5 m față de baza (axei) coșului de faclă, temperatura s-a măsurat cu un dispozitiv special (prezentat constructiv în lucrarea [3]), captator de termoiradiație, echipat cu placă de aluminiu (indice *p*) și termocuple. Valorificîndu-se datele de temperatură obținute și particularitățile constructive ale plăcii de radiație, din aluminiu, fluxul energetic superficial q_p, receptat de această placă (indice *p*), s-a determinat cu formula [3]:

$$q_p = G_p c_p \frac{dT}{d\tau}, \quad W/m^2 \qquad (20)$$

în care: $G_p = 0{,}097 \cdot 0{,}015 \cdot 36 \cdot 4 = 0{,}21$ LB./FT.^{2} = $= 1{,}024$ kg/m^2 reprezintă un așa-numitd ebit masic unitar (specific), c_p — capacitatea calorică (căldura) masică (a aluminiului), în BTU/(LB.°F) → kcal/(kg. °C) → J/(kg.K); T — temperatura termodinamică, în °F → °C → K; τ — timpul, în s; $dT/d\tau$ — viteza de încălzire, în °F/sec → °C/s → → K/s.

Fluxul energetic al receptorului de aluminiu se disipează în atmosfera ambiantă, potrivit lui McAdams [4] și Dobrinescu [1], prin convecție (q_c) și prin radiație ($q_r = q_p$), deci:

$$q_d = q_p + q_c = G_p c_p \frac{dT}{d\tau} + q_c. \qquad (21)$$

Efectul termoiradiant fiind datorit (posibil) combustiei incomplete la faclă și particulelor lichide conținute în gazele/vaporii de faclă, ecuația (40), [7], se rescrie astfel (pentru $\varepsilon_f = 1{,}0$):

$$\frac{\varepsilon_{tl}}{\varepsilon_{fn}} = (1 - f_a)\left(1 - f_f + \frac{f_f}{\varepsilon_{fn}}\right),$$

Tabelul 9

DATELE DE OPERARE, EXPERIMENTALE (DE TEREN, DUPĂ [3]), PENTRU FACLELE *F*-6 ȘI *F*-7

Denumirea caracteristicii tehnologice, simbolurile și unitățile de măsură corespunzătoare	Valorile numerice pentru faclele	
	F-6	*F*-7
Debitul masic de gaze/vapori la faclă, respectiv sarcina faclei, $G_M = G_{comb}$, kg/h	80 358	7 536
Înălțimea coșului de faclă H, m	61	61
Lungimea flăcării faclei L, m	50,3	43,3
Diametrul coșului de faclă D, mm	610	610
Temperatura ambiantă t_n, °C	21	21
Viteza gazelor/vaporilor prin coșul de faclă $w = w_0$, m/s	79,3	29,3
Densitatea gazelor/vaporilor de faclă $\rho_g = \rho_v$, kg/m^3_N	1,014	0,257
Simplexul L/D	82,5	71,0
Simplexul (numărul lui Mach) M_1	0,205	0,040
Viteza sunetului în gazele/vaporii de faclă w_s, m/s	387,4	732,0
Cota $z_H = \sqrt{H(H+L)}$ (formula 50, [7]), m	82,4	79,8

de unde se obține:

$$f_f = \frac{\frac{\varepsilon_{tl}/\varepsilon_{fn} - 1}{(1 - f_a)}}{\varepsilon_{fn}^{-1} - 1}. \quad (22)$$

Rezultatele analizelor numerice, efectuate pentru faclele *F*-6, 7, sînt redate în tabelele 10, 11 și transpuse în graficul din figura 4.

Avînd în vedere egalitățile (15, 17), pentru cazul general (cu $\varepsilon_f = 1{,}0$) rezultă:

$$\frac{\varepsilon_{tl}}{\varepsilon_{fn}} = \frac{15}{(x_f/R_f)^{1,5}} \left(1 - f_{f\,max} + \frac{f_{f\,max}}{\varepsilon_{fn}} \right) \quad (23)$$

sau:

$$\frac{\varepsilon_{tl}}{\varepsilon_{fn}} = \frac{15}{(x_f/R_f)^{1,5}} \left[1 + f_{f\,max} \left(\varepsilon_{fn}^{-1} - 1 \right) \right], \quad (24)$$

această ultimă egalitate mai putîndu-se scrie astfel (*K* este o constantă numerică):

$$\frac{\varepsilon_{tl}}{\varepsilon_{fn}} = \frac{K}{(x_f/R_f)^{1,5}} = \frac{15}{(x_f/R_f)^{1,5}} \left[1 + f_{f\,max} \left(\varepsilon_{fn}^{-1} - 1 \right) \right], \quad (25)$$

de unde se obține:

$$f_{f\,max} = \frac{(K/15) - 1}{\varepsilon_{fn}^{-1} - 1}, \quad (26)$$

cu.

$$K = 15 \left[1 + f_f \left(\varepsilon_{fn}^{-1} - 1 \right) \right]. \quad (27)$$

Pentru $f_f = 0{,}24$ și $\varepsilon_{fn} = 0{,}218$ [3], cu (27) se obține $K = 28$, deci:

$$\frac{\varepsilon_{tl}}{\varepsilon_{fn}} = \frac{28}{(x_f/R_f)^{1,5}}, \quad (28)$$

această ultimă ecuație transcriind (în coordonate LOG-LOG) dreapta *2*, corespunzătoare la „zero preamestec cu aer", în figura 4.

Evident, admițîndu-se $K = 28$, formula (26) se particularizează astfel:

$$f_{f\,max} = \frac{0{,}867}{\varepsilon_{fn}^{-1} - 1}. \quad (29)$$

Obs. Notațiile utilizate sînt explicate în partea întîi a lucrării [7].

Bibliografie

1. DOBRINESCU, D. „Procese de transfer termic și utilaje specifice" Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1983.
2. KENT, G. R., Hydroc. Processing, 1964, **43**, nr. 8, 1964, p. 121.
3. KENT, G. R., Hydroc. Processing, 1968, **47**, nr. 6, 1968, p. 119.
4. McADAMS, W. H., „Heat Transmission". New York, McGraw-Hill Book Co., Inc., 1954.
5. OBUHOV, A. S. ș.a., Him. i neft. mașinostroenie, nr. 3, 1978, p. 17.
6. PAVEL, A. și DASCĂLU C., Mine, Petrol și Gaze, **37**, nr. 12, 1986, p. 579.
7. PAVEL, A. și DASCĂLU, C., Rev. Chim. (București), **38**, nr. **8** și **9**, 1987, p. 716 și 830.
8. TAN, S. H., Hydroc. Processing, **46**, nr. **1**, 1967, p. 172.
9. TAN, S. H., Hydroc. Processing, **46**, nr. **10**, 1967, p. 149.

Intrat în redacție: 15.III.1988

recenzii

* * * Near Infrared Diffuse Reflectance/ Transmittance Spectroscopy. **Spectroscopia de reflexie difuză și de transmisie în infraroșul apropiat.** Editori: J. Holló, K. J. Kaffka și J. L. Gönczy. Akadémiai Kiadó, Budapesta, 1987, 319 pag.

Analiza produselor agricole și alimentare constituie o problemă de importanță majoră în economia modernă. Necesitatea unei astfel de analize s-a ridicat încă de pe la mijlocul secolului trecut și, treptat, metodele de analiză elaborate au fost grupate în seturi de metode, fiecare destinat analizei sistematice a semințelor cerealiere, fructelor, produselor lactate, cărnii și produselor animale etc. Numărul și varietatea acestor metode sînt astăzi impresionante și multe dintre ele au fost deja încorporate în procedeele obligatorii de control al alimentelor în multe țări.

Inițial, majoritatea acestor metode erau chimice, dar, cu timpul, metodele fizico-chimice au început să facă o concurență serioasă celor dintîi, mai ales datorită sensibilității și rapidității lor, naturii lor nedistructive. Printre acestea, se numără și metodele spectroscopice în infraroșu, mai ales în infraroșul apropiat (NIR, cuprins între aproximativ 14 000 — 3 000 cm^{-1}), în care pot apărea armonice ale vibrației de întindere a legăturilor de hidrogen (cu atomi ca C, N sau combinații ale acesteia) cu vibrații de deformare. Printre primele aplicații ale metodelor spectroscopice în NIR, se poate menționa determinarea proteinelor, uleiurilor și apei în semințe cerealiere sau alimente, a aminoacizilor (mai ales a lisinei) în proteine, a gradului de coacere a fructelor etc.

Progresele mai recente ale aplicării spectroscopiei în NIR în agricultură și industria alimentară au constituit obiectul unei conferințe internaționale care a avut loc la Budapesta, în mai 1986. Lucrarea de față prezintă 30 de comunicări făcute cu această ocazie. Culegerea este divizată în cinci secțiuni — teorie, metodologie, aparatură, aplicații în agricultură și aplicații în industria alimentară. Dintre lucrările cu caracter teoretic, se remarcă cea dedicată stării apei în alimente. În domeniul metodologiei de cercetare și analiză se menționează aplicarea tehnicii de „pattern recognition" în spectroscopia în NIR (pentru caracterizarea materiilor prime sau a produselor finite în industria cerealieră), analiza multidimensională a datelor spectrale (pentru analiza componenților laptelui), aplicarea spectroscopiei în NIR cu transformare Fourier (FT-NIR), utilizarea spectroscopiei de reflexie difuză în NIR (pentru controlul calității pastei de carne, a semințelor și nutreturilor) etc. Secțiunea dedicată instrumentației se bucură, de asemenea, de cîteva contribuții valoroase, în care se analizează aplicabilitatea unor aparate NIR simple sau modificarea lor pentru analiza de rutină a unei varietăți mari de produse alimentare.

Ultimele două secțiuni sînt dedicate unor probleme concrete ridicate de analiza produselor agricole și, respectiv, alimentare. Foarte importante sînt metodele NIR de determinare a celor zece aminoacizi esențiali în diferite produse cu conținut mare de proteine (grîu, orz, lupin, floarea-soarelui, soia etc.), a celulozei, uleiurilor, glutenului, amidonului în semințe, de determinare a timpului optim de recoltare a fînului (în funcție de raportul azot/proteine și de umiditate), a grăsimilor, proteinelor și solidelor în lapte, a calității fibrelor de bumbac, a azotului total în frunze de viță de vie uscate (pentru detectarea timpurie a unor deficiențe de nutriție), de analiză a laptelui, brînzeturilor, untului și cărnii în diferite etape de preparare.

Deși titlul ei poate induce în eroare (nereferindu-se la subiectul principal, agricultura și industria alimentară), cartea este deosebit de utilă analiștilor din laboratoarele de control al calității semințelor și furajelor și al produselor alimentare și, în special, acelor analiști care au în vedere echiparea cu un spectrometru în IR apropiat — un instrument care s-a dovedit extrem de util în acest domeniu.

A. BUTUCELEA

BIOTEHNOLOGIE

Biomimetism. III

D. O altă direcție în care se pot obține precizări asupra conținutului noțiunii de biomimetism este aceea a considerării obiectului reflectării pe care o constituie biomimetismul. Este vorba de ce anume din mediu reflectă biomimetismul și dacă reflectînd ceva anume din mediu, biomimetismul ignoră, sau nu mai poate vedea nimic altceva. Act de concentrare asupra unui obiectiv limitat, sau incapacitate de a mai avea legături cu restul universului din care își separă obiectul, biomimetismul ca proces de reflectare impune precizarea că biosistemul practică anumite criterii, în virtutea cărora își fixează obiectul reflectării sale. Pentru realizarea cu succes a eforturilor sale de autostructurare, biosistemul extrage din mediu materie, energie și informație, pe care, ulterior, le va restitui într-o formă caracteristică. Din punctul de vedere al biosistemului, aceste elemente se vor afla în momentul restituirii într-o formă nouă pentru mediu și vor contribui la transformarea mediului cu care sistemul este deja angajat în relația biomimetică. Despre această formă, se afirmă în mod curent că ar fi o formă degradată. Acest lucru este adevărat în privința biosistemului, dar nu mai este corect în ceea ce privește mediul. Materia, energia și informația restituite mediului se găsesc într-o stare deja incompatibilă cu biosistemul, care, tocmai din acest motiv, nu le mai poate păstra. Materia este reprezentată de cataboliți, compuși a căror structură este deja toxică pentru biosistem. Energia eliminată (calorică, de exemplu) este, de asemenea, destructivă; acumularea ei în biosistem ar conduce la degradarea acestuia. Informația incifrată în structurile materiale și energetice ejectate ar fi în cel mai bun caz un balast, care ar concura cu informația utilă sau ar reprezenta pentru sistem presiunea periculoasă a unei informații utile dezagregării sale. În privința mediului, însă, aceste elemente constituie o noutate căci, chiar dacă ele reprezintă grade inferioare de structurare față de biosistemul producător, ele aduc mediului un plus de complexitate. Materialele ejectate, se găsesc față de cele absorbite de biosistem din mediu, într-un raport cert de superioritate. Acest fapt reprezintă un progres pentru mediu care, datorită prezenței biosistemului, își ridică, la rîndul său, nivelul de complexitate structurală tocmai prin materia, energia și informația primită de la biosistem. Biosistemul își propune reflectarea unei anumite părți a mediului ambiant, a aceleia pe care se instalează. Acest fapt presupune realizarea unei anumite continuități cu mediul, o anumită acceptare din partea acestuia. Și în această direcție trebuie precizat că acceptarea biosistemului (biosistemelor) de către mediu nu este necondiționată. Mediul nu acceptă orice de la biosistem. De multe ori, mediul obligă biosistemul la o anumită structură și evoluție, ca și cum ar tinde prin aceasta să controleze propria schimbare. Această situație apare deosebit de vizibilă în cazul metabolismului carbonului, fundamental pentru edificarea biosistemelor. Creșterea cantității compușilor organici ai carbonului, precum și cea a cantității produsului de dezagregare a acestora (adică CO_2) ar fi pentru planeta noastră un fapt cu consecințe neplăcute. Dacă se va examina situația cu mai multă atenție, se va constata că întreaga organizare a biosferei a fost astfel realizată încît să nu apară dezechilibre în repartiția compușilor carbonului. Odată cu apariția consumatorului bioxidului de carbon, plantele verzi, care produc foarte puțin față de cît consumă, au apărut și consumatorii carbonului organic, furnizori ai celei mai mari cantități de CO_2 biogen, organismele fitofage cu reprezentanții lor cei mai cunoscuți — animalele ierbivore. Mai mult, pentru a suplini incapacitatea acestora de a realiza o bioconversie integrală a carbonului organic la CO_2, a apărut și s-a manifestat cu eficiență o grupă de organisme care s-au adresat biomasei neconvertibile prin ierbivore, biomasei celulozice. Este vorba de microorganismele care mobilizează glucoza din structura acesteia. În acest fel, stocul de carbon organic este în permanență diminuat pe măsura formării sale. Conversia acestei materii organice la CH_4 reprezintă o soluție imediată la problema creșterii prea mari a concentrației carbonului organic. Iată deci cum biosistemelor li se impun sensuri de evoluție complementare (uneori chiar contrare, antagonice) de către mediu.

Se remarcă faptul că plantele inferioare, cu o complexitate mai redusă, au rolul asimilației, adică al ridicării gradului de complexitate a materiei, în timp ce animalele, organisme superioare cu o complexitate foarte ridicată, au rolul dezasimilației, adică al reducerii gradului de complexitate a materiei. După cum se vede, biosistemelor le sînt impuse de mediu direcții precise, în care să-și dezvolte relațiile biosistem-mediu. Relația de reflectare a mediului de către biosistem este foarte sever controlată de doi factori caracteristici ai structurii biosistemului, și anume, complexitatea structurală și potențialul informațional. Acest fapt este deosebit de evident, chiar și în cazul compușilor carbonului. Abia după atingerea unei anumite complexități structurale destul de ridicate și a unui potențial informațional suficient de mare, biosistemele ajung la capacitatea de a interpreta structura CO_2, construind sisteme materiale care, mimînd anumite zone ale structurii CO_2 (și uneori molecula în întregime), realizează transformarea ei.

Deși enorm de important pentru realizarea structurii materiale a materiei vii, carbonul nu a putut fi extras de biosistem din compusul său cel mai răspîndit, CO_2, decît foarte tîrziu, după ce materia vie a ajuns la structuri stabile, puternice, capabile să rețină din mediu tocmai compusul care poate asigura existența tuturor biosistemelor. Așa cum era și firesc, ridicarea complexității compusului CO_2 pînă la nivelul structurilor organice caracteristice biosistemelor asimilante, plantele, a ridicat (în perspectiva echilibrului compușilor carbonului) problema delicată a conversiei acestor structuri. Adică le-a impus biosferei ca parte a mediului. Problema creată de biosisteme urma să fie rezolvată tot de ele.

Organizate mult superior, animalele au preluat funcția reducerii complexității structurale a materiei organice pînă la CO_2 (sau la nivele inferioare). Dacă se urmăresc compușii azotului (cel puțin la fel de importanți ca cei ai carbonului) se constată, în ciuda diferențelor chimice și biochimice dintre cele două elemente, un mers practic paralel al evoluției biosistemelor față de circulația azotului. Acest fapt este rezultatul desfășurării fenomenului de biomimetism, care impune evenimentelor metabolice o anumită desfășurare. În privința acestor două situații, biomimetismul a avut și are un rol fundamental în rezolvarea problemelor relațiilor biosistemelor cu mediul ambiant și în rezolvarea problemelor relațiilor care apar între biosisteme (în sens ecologic). Este util să se precizeze că biomimetismul (în forme caracteristice, evident) se manifestă la toate nivelurile

de organizare ale materiei vii (biosistemelor). Biomimetismul reprezintă un mijloc foarte eficient de realizare a unității materiale a lumii. La nivelul său, trecerea dintre materia inamimată și materia vie realizează o soluție de continuitate funcțională. Fiind un proces caracteristic lumii vii, biomimetismul ridică o problemă care, în principiu pare simplă, dar care, practic, prezintă multe aspecte delicate. Biomimetismul, ca orice fenomen care se produce în lumea materială, este definibil prin spațiul și timpul în care se desfășoară. În privința spațiului, problema se rezolvă într-un anumit fel, prin definirea fizică a biosistemului și a mediului în care acesta este plasat la un moment dat. În cazul biosistemului, care are o structură materială definită și ale cărui funcțiuni asociate structurilor materiale se cunosc, problema localizării în spațiu este soluționată. În plus, biosistemele sînt totuși entități materiale finite și bine definite. Nu același lucru se poate spune despre mediul — partener al biosistemului.

Acesta nu este nici atît de bine definit ca biosistemul și nici la fel de precis structurat. Într-un anumit fel, mediul este, dacă nu infinit, cel puțin mult mai extins decît biosistemul și cu o variație inevitabilă a limitelor sale. În afară de aceasta, funcțiunile mediului nu pot fi întotdeauna localizate, sau, mai exact, acest lucru este posibil foarte rar. Chiar și depășind aceste trăsături ale mediului (care fac dificilă spațializarea sa precisă) rămîne problema mult mai spinoasă a coordonatei timp. Deci, prezența biosistemului impune automat problema timpului biologic și a evoluției. Biomimetismul, la scara evoluției, devine un proces de reflexie multiplă din treaptă în treaptă între două șiruri paralele de valori pe axele biosistemelor și mediilor corespunzătoare. Au loc în timp variații ale celor doi parteneri. O relație stabilită printr-un act biomimetic abia apare și este amenințată de pericolul dispariției prin inutilitate. În cazul biomimetismului, are loc o permanentă revizuire, care duce la o permanentă adaptare a biosistemului la cerințele mediului.

Există pentru biomimetism un număr de trăsături dintre cele mai caracteristice, care pot contribui la formarea unei imagini mai complete: *a* — biomimetismul este o trăsătură caracteristică sistemelor vii (chiar dacă unele elemente ale sale sînt dezvoltări superioare ale unor structuri inamimate mai complexe); *b* — biomimetismul are un caracter universal pentru materia vie, el regăsindu-se la toate nivelurile sale de organizare (nu la fel de vizibil în toate situațiile, dar existînd); *c* — biomimetismul are un caracter selectiv, în sensul reținerii din mediu a tot ce i-ar putea fi caracteristic, dar, în același timp, și a tot ceea ce este inevitabil pentru evoluția biosistemului (se poate vorbi de un caracter anticipativ); *d* — biomimetismul determină un flux informațional aferent (într-o concepție cu biosistemul ca element central) obligînd mediul la anumite răspunsuri în timp ce mediul impune biosistemului anumiți stimuli (întrebări) fără o structură foarte diferențiată, și care acceptă răspunsuri mai mult sau mai puțin nuanțate, biosistemul prin practica biomimetismului — pune mediului întrebări foarte precise, cărora acesta este obligat să le răspundă exact; *e* — biomimetismul fiind un fenomen analogic, prin însăși existența sa, obligă nu numai la o structurare a biosistemului după schema mediului, ci și invers, la o structurare a mediului după schema biosistemului. În acest fel, biomimetismul este un element activ de transformare a mediului, de interpretare a sa în termenii structurii biosistemului. Biomimetismul manifestă o poziție foarte caracteristică față de trăsăturile specifice biosistemelor: integralitate, autoreglare, echilibru dinamic, în sensul că participă la realizarea tuturor acestora. Acest fapt constituie o dovadă în plus că biomimetismul este unul dintre fenomenele cele mai caracteristice materiei vii. Este interesant că integritatea și integralitatea se găsesc față de biomimetism într-un raport de determinare reciprocă, în sensul că acestea condiționează material desfășurarea actelor biomimetice, în timp ce producerea acestor acte constituie mijloace de întărire a integrității și de realizare a integralității (căci biomimetismul optimizează funcționalitățile biosistemului). În ceea ce privește autoreglarea biosistemelor, trebuie precizat că biomimetismul constituie tocmai forma sa cea mai caracteristică, și anume, acea latură a autoreglării care face legătura biosistemului cu mediul ambiant. Fiind o componentă a autoreglării, biomimetismul introduce în sistemul viu datele obiective ale mediului într-o formă accesibilă și utilă acestuia. Nu este posibilă autoreglare fără comunicare în mediu și tocmai schimbul reciproc de informații mediu—biosistem constituie una din funcțiunile cele mai importante ale biomimetismului. Dar acest schimb nu se limitează numai la fluxul aferent și eferent de informație. Biomimetismul presupune două asemenea fluxuri aferente—eferente și pentru materie și energie. Este vorba de cea de a treia trăsătură a organizării sistemice a materiei vii, echilibrul dinamic. Biomimetismul se realizează în mod fizic prin echilibrul dinamic (este condiționat de acesta) dar, în același timp, îi și precizează conținutul (îl condiționează).

Deci biomimetismul include o mare parte din noțiunile celor trei trăsături ale sistemelor vii, fără a se confunda cu acestea. Biomimetismul are un conținut mai amplu, dar, cu toate acestea, celor trei trăsături le mai rămîn elemente care nu fac parte din structura sa (noțională). Biomimetismul constituie unul dintre cele mai caracteristice căi de edificare a biosistemelor și, din acest punct de vedere, importanța sa practică pentru biotehnologie este copleșitoare. Din punct de vedere teoretic, studierea biomimetismului este de natură să contribuie la elucidarea multor semne de întrebare despre evoluția viețuitoarelor. Înțelegerea modului de desfășurare a biomimetismului constituie, pînă la un punct destul de înaintat, înțelegerea a însuși mecanismului evoluției. Biomimetismul constituie, între altele, un criteriu metabolic foarte valoros, o adevărată cheie pentru „conducerea" unor biotehnologii. Stimularea practicii biomimetismului în condiții dirijate conștient (pentru că a existat și dirijarea inconștientă, prin aplicarea empirică a principiului) în cazul unui biosistem dat poate duce la realizarea tocmai a produselor utile urmărite. Biomimetica proceselor industriale, în mod special a biotehnologiilor, reprezintă o posibilitate practic inepuizabilă de rentabilizare a unor procedee aflate în prezent abia la începuturile exploatării lor. Protecția mediului constituie, de asemenea, unul dintre domeniile în care aplicarea cunoștințelor asupra acestui principiu ar aduce avantaje foarte mari, deoarece înțelegînd sensul unor procese implicate în depoluare, acestea pot fi accelerate corespunzător, utilizînd tocmai cele mai eficiente mijloace, mijloacele biologice. Biomimetismul constituie, în esență, un act de modelare sau, mai exact, este un proces de biomodelare. Din această latură a sa, precum și din faptul că reprezintă o soluție îndelung „experimentată și verificată", dar mai ales cu rezultate în mod constant excepționale, biomimetismul se recomandă cercetării modelării matematice a biosistemelor și proceselor de bioconversie, ca o soluție sigură și de mare eficiență. Biomimetismul prezintă marele avantaj de a putea arăta, fără echivoc, pe viu, care sînt criteriile după care se reține parametrii semnificativi pentru procesul modelării. Ceea ce un biosistem recunoaște ca esențial, prin actul biomimetic, poate constitui o verificare experimentală absolută pentru modelarea unui proces de bioconversie a unui agent de bioconversie, a unui substrat etc. Din aceste motive, biomimetica este unul dintre cele mai importante capitole ale biotehnologiei și, totodată, unul dintre cele mai eficiente și specifice elemente practice de ridicare a eficienței unei biotehnologii.

M. ZAMFIR

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Inaugurarea sistemului de depozitare a fosfogipsului la firma Prayon

Société Chimique Prayon-Rupel a investit 5,3 mil. dolari pentru realizarea unui sistem de depozitare a fosfogipsului, sistem amplasat în localitatea Ruisbroek. Acesta constă dintr-o rețea de conducte cu lungimea de 8,8 km realizată din PEÎD și o unitate de pompare. Conducta traversează rîul Rupel și se descarcă într-un puț săpat în argilă în zona Rumst.

Șlamul de fosfogips este neutralizat în instalația de la Ruisbroek, cu adaus de calcar. Perioada minimă pentru care puțul poate fi folosit este proiectată la 7 ani, depozitarea materialului fiind concepută a se face pe trei nivele.

Efluentul (șlamul de fosfogips) se descarcă la adîncime mare, astfel ca nici gipsul nici alt component din șlam să nu ajungă la suprafața solului, de aceea, descărcarea se face sub stratul de apă freatică. Apa în exces din sistem se descarcă în rîul Rupel. A fost realizat un sistem automat de sampling și monitoring pentru *p*H: valoarea acestui parametru se menține în intervalul limitelor stabilite prin standardele internaționale.

Acest sistem de depozitare a fost operat cu succes de la punerea lui în funcțiune care a avut loc în august 1987.

Phosphorus & Potassium, nr. 153, ian.-febr., 1988.

G.M.

Cererea și oferta de NPK în țările Europei Occidentale

Pentru a examina perspectivele îngrășămintelor chimice de tip NPK în țările din Europa Occidentală, trebuie urmărită evoluția pe termen lung a consumului de îngrășăminte chimice din regiune. Pentru îngrășămintele cu azot, există un trend de creștere de la începutul anilor '80 și care s-a menținut pînă recent. În ceea ce privește P_2O_5 și K_2O, în această categorie de îngrășăminte chimice nu există creștere din anii '70, mai mult chiar, consumul a intrat în declin.

Europa Occidentală a fost, în mod tradițional, baza pentru utilizarea intensă a îngrășămintelor chimice de tip NPK. Consumul, în jur de 30 mil. t anual (inclusiv amestecuri) a rămas, practic, neschimbat de mai mulți ani. Îngrășămintele mixte rămîn, pînă astăzi, cea mai importantă sursă de substanțe nutritive pe piața Europei. Dacă din acestea 30% sînt reprezentate de îngrășămintele cu azot, diferența de 70% din totalul consumului revine elementelor P_2O_5 și K_2O.

Trei pătrimi din totalul producției de NPK din țările Europei Occidentale sînt consumate în interiorul țărilor producătoare, din care 2/3 în țările CEE. Acest comerț interregional reprezintă aproximativ 50% din totalul comerțului mondial cu îngrășăminte de tip NPK.

Privită pe global, Europa Occidentală este un exportator net de NPK, volumul produselor comercializate fiind de circa 2 mil. t. Exportul în afara regiunii este de 2,5 mil. t/an. În ultimii ani, exportul în afara regiunii a crescut, depășind volumul de 4 mil. t/an, din care cota ce revine producătorilor din zonă a fost de 2,5 mil. t. Trei țări scandinave, Finlanda, Norvegia și Danemarca acoperă jumătate din această cantitate oferită pieței. Piețele principale sînt situate în Asia de sud-est, Oceania, America Latină și Africa; R. P. Chineză rămîne cel mai mare importator de îngrășăminte de tip NPK. Cantitățile comercializate pe aceste piețe se așteaptă să crească în viitor. În același timp, se manifestă și tendința de a se construi noi capacități de fabricație în țările deficitare în aceste sortimente, deci este previzibilă o oarecare reducere a cantității de NPK importate. Pe baza acestor instalații noi (ce se construiesc îndeosebi în R.P. Chineză, Nigeria etc.) crește consumul intern, și într-o măsură mai mică, se reduce importul de NPK.

Dintre țările ce intenționează să se afirme pe piața îngrășămintelor de tip NPK se evidențiază Arabia Saudită, ceea ce va influența exportul țărilor din Europa Occidentală de asemenea produse, vizat fiind exportul în țările din Orientul Mijlociu.

Importul de îngrășăminte chimice de tip NPK în Europa Occidentală. Pentru producătorii de îngrășăminte chimice pe bază de azot, importurile de sortimente de tip NPK au avut o influență mai puțin dezastruoasă decît importul sortimentelor de tip uree etc.

În anul 1986, importurile totale de NPK în țările Europei Occidentale au totalizat aproximativ 650 000 t. Din această cantitate, 530 000 t au fost procurate din R.P. Ungară, R.S. România și Iugoslavia. Calitatea acestor îngrășăminte și lipsa infrastructurii logistice fac să nu se prevadă creșterea importului din aceste țări în viitor.

Țările posesoare și producătoare de materii prime nu vor avea, probabil, impact major asupra industriei de îngrășăminte chimice de tip NPK din țările Europei Occidentale, cu excepția unor producători din Africa de nord. În general, costurile ridicate de investiții, eficiența scăzută, dificultățile de transport, depozitare și distribuție (lipsa rețelei logistice pe piața Europei) și caracterul sofisticat al pieței îngrășămintelor de tip NPK din Europa Occidentală nu vor fi factori care să stimuleze exportul țărilor posesoare de resurse pe piața Europei.

Perspectiva utilizării îngrășămintelor amestecate în vrac. Amestecul în vrac nu a crescut mult ponderea îngrășămintelor de tip NPK pe piața Europei, raportată la totalul sorturilor de NPK. Tabelul 1 prezintă măsura în care sorturile de îngrășăminte amestecate în vrac au pătruns pe piața țărilor din Europa Occidentală.

În unități fizice, cantitatea totală de îngrășăminte chimice amestecate se ridică la 2,8 mil. t/an. În favoarea creșterii cantității de îngrășăminte chimice amestecate în vrac, în perspectivă, pledează factori ca disponibilitatea intermediarilor, prețuri scăzute (uneori sub costurile de producție). În Scoția, practic toată cantitatea de îngrășăminte chimice de tip NPK se produce sub formă de amestec. În Marea Britanie, 30% din piața îngrășămintelor de tip NPK este rezervată îngrășămintelor amestecate. Cantitatea de 2,8 mil. t/an îngrășăminte chimice de tip NPK amestecate în vrac reprezintă 10% din totalul îngrășămintelor de tip NPK consumate în zonă.

Tabelul 1

PONDEREA ÎNGRĂȘĂMINTELOR CHIMICE AMESTECATE ÎN VRAC PE PIAȚA EUROPEANĂ, ÎN TOTALUL ÎNGRĂȘĂMINTELOR CHIMICE DE TIP NPK

Țara	% din total
Scoția	85
Marea Britanie	30
Franța	8
R.F. Germania	5
Italia	12
Total Europa de vest	10

Oportunităţi în domeniul îngrăşămintelor chimice. Factorii care acţionează asupra evoluţiei producţiei, consumului şi pieţei îngrăşămintelor chimice, în general, sînt aceeaşi şi pentru cazul îngrăşămintelor mixte de tipul NPK.

Principala caracteristică a domeniului îngrăşămintelor chimice o constituie supraproducţia, urmată de influenţe asupra mediului înconjurător (îndeosebi prezenţa nitriţilor în apa freatică), dezvoltarea producţiei îngrăşămintelor de natură organică (deşeuri de origine animală), extinderea practicii amestecării în vrac.

În ceea ce priveşte supraproducţia agricolă, sînt evidente (în cadrul unei reforme a agriculturii în ţările membre C.E.E.) luarea unor măsuri de tipul restrîngerii suprafeţelor cultivate şi reducere a dozelor de îngrăşăminte chimice aplicate. Se apreciază că aceste măsuri vor acţiona mult mai puternic asupra reducerii consumului total de îngrăşăminte chimice decît hotărîrea de reducere voluntară a dozelor aplicate pe unitatea de teren arabil sau decît practica unei taxe pe utilizarea îngrăşămintelor chimice.

Nici reducerea preţurilor produselor agricole nu va avea un impact semnificativ asupra reducerii consumului total de îngrăşăminte chimice. În cazul scăderii preţurilor produselor agricole, fermierii vor căuta să compenseze creşterea costurilor de producţie prin culturi şi mai intensive decît în prezent, care vor cere, probabil cantităţi mai mari de îngrăşăminte chimice aplicate.

În privinţa restricţiilor de ordin ecologic şi mai ales a celor ce se referă la prezenţa nitriţilor în apele freatice, există deja reglementări la nivel guvernamental (Danemarca, de exemplu), dar va mai trece timp pînă ce acestea vor intra în vigoare în toate ţările membre C.E.E. Afirmaţia se bazează pe faptul că mai sînt discuţii asupra reglementării dozelor şi identificării surselor sigure de NO_2/NO_3 din apele freatice. Îngrăşămintele organice bazate pe dejecţiile animalelor reprezintă, în prezent, potenţialul cel mai important pentru viitorul fertilizării agriculturii şi ar putea să aibă un impact semnificativ asupra pieţelor tradiţionale de îngrăşăminte mixte, privit pe termen lung.

Se fac presiuni puternice pentru a se îmbunătăţi eficienţa vehiculării şi depozitării acestor deşeuri organice; recunoscîndu-se existenţa unor dificultăţi de ordin economic şi tehnic nu se întrevăd progrese rapide în această direcţie. Asupra tehnicii amestecării în vrac a îngrăşămintelor chimice vor acţiona factori favorabili, ca de exemplu: disponibilitatea largă a intermediarilor granulaţi, condiţiile locale favorabile pieţei, adaptabilitatea compoziţiei la condiţiile solului şi structurii recoltelor.

Pe de altă parte, există un număr de factori contrari dezvoltării tehnicilor de amestecare în vrac, ca incertitudinea preţurilor internaţionale pentru materiile intermediare, calitatea inferioară a amestecurilor comparativ cu cea a granulelor omogene, cererea pieţei pentru produse de înalt nivel tehnic, restricţii legislative, în unele cazuri şi creşterea competitivităţii majorităţii fabricanţilor de îngrăşăminte.

Privind rolul îngrăşămintelor chimice amestecate în vrac, se poate aştepta, în viitor, creşterea ponderii lor, în totalul îngrăşămintelor, mai ales în unele ţări ca Marea Britanie, Franţa şi Spania, dar nu sînt semne ca acestea să pătrundă semnificativ pe piaţa ţărilor din Europa Occidentală, în viitor. Cele mai favorabile estimări consideră că o pondere de 15% pe piaţa îngrăşămintelor chimice, în următorii 10 ani va fi plauzibilă.

Poziţia Europei în competitivitatea îngrăşămintelor chimice de tip NPK. Aprovizionarea cu materii prime caracterizează competitivitatea îngrăşămintelor chimice produse în ţările Europei Occidentale. În domeniul sintezei amoniacului, principalele investiţii pentru reducerea consumurilor energetice au fost deja făcute. Chiar la preţul ridicat al gazelor naturale în ţările din Europa, industria amoniacului poate fi competitivă şi se constituie, astfel, o sursă stabilă de intermediari pentru industria îngrăşămintelor de tip NPK.

Fosfaţii, ca aprovizionare, pun o problemă serioasă producătorilor din regiune, unde numai o singură ţară — Finlanda — are resurse proprii pentru producţia existentă şi pentru unele dezvoltări ulterioare. O anumită cantitate de fosfaţi se obţine şi în Suedia, dar ţara rămîne dependentă de importul de rocă fosfatică, acid fosforic sau de produse înrudite.

Fabricaţia îngrăşămintelor fosfatice este supusă unor presiuni serioase din cauza problemelor de depozitare a gipsului şi a conţinutului în cadmiu al acestuia. Eliminarea sau soluţionarea acestor aspecte negative va impune necesitatea unui volum ridicat de investiţii şi creşterea costurilor de producţie. Pînă atunci, este previzibilă închiderea unor uzine; capacitatea de producţie pierdută astfel va fi compensată de import de acid fosforic.

O altă categorie de factori care afectează competitivitatea şi poziţia industriei este dependentă de capacitatea de producţie totală şi de performanţele tehnico-economice ale instalaţiilor (de nivelul tehnic al acestora) şi, în sfîrşit, de structura industriei.

În Europa Occidentală, sînt aproximativ 120 de instalaţii de compounduri granulate. Este greu de a stabili capacitatea totală, dar estimările se îndreaptă către 33 mil. t/an, ceea ce corespunde unui indice de utilizare a capacităţii de 85%. Majoritatea instalaţiilor de granulare sînt de dimensiuni medii şi mici, iar ca vechime a fondurilor fixe, mai mult de 3/4 din totalul unităţilor au peste 15 ani vechime, iar foarte puţine s-au construit după anul 1980. Există numai două instalaţii care pot produce peste 1 mil. t/an, majoritatea producînd 100—200 000 t/an, îngrăşăminte tip NPK.

Abia în ultimii ani a crescut presiunea pentru raţionalizarea capacităţii existente, datorită evoluţiilor pieţei şi necesităţii unor costuri de producţie mai reduse pentru a creşte atît competitivitatea, cît şi în scopul acoperirii cheltuielilor impuse de protecţia mediului înconjurător. Există tendinţa de închidere a instalaţiilor de dimensiuni mici şi mai puţin eficiente şi de concentrare a producţiei în unităţi de mari dimensiuni şi bine amplasate.

Cuantificînd acest proces de raţionalizare a capacităţilor de fabricaţie, se poate aprecia diminuarea capacităţii totale cu 3 mil. t/an, proces ce a avut loc în ultimii 5 ani. Procesul s-a accelerat prin achiziţia şi regruparea firmelor din industria îngrăşămintelor chimice ce a avut loc în timpul anilor '80. Ca urmare a acestui proces, primele 5 firme producătoare de îngrăşăminte de tipul NPK din ţările Europei Occidentale acoperă, în prezent, circa 50% din capacitatea totală, iar primele 10 firme, aproximativ 2/3 din total.

Tendinţa de consolidare a situaţiei producătorilor s-a diminuat în prezent, dar este posibilă o reducere cu încă 1 mil. t/an a capacităţii de fabricaţie, mai ales în ţări ca Franţa, R. F. Germania şi Spania.

Creşterea beneficiilor în viitor nu va fi suficientă să încurajeze construirea de noi instalaţii, dar justifică unele înlocuiri şi modernizări sau chiar extinderi de capacităţi. Viitoarele investiţii vor fi dirijate către obţinerea de produse cu profit mai mare şi mai puţin supuse conjuncturii pieţei mondiale, cum este cazul îngrăşămintelor chimice.

Se au în vedere, pentru creşterea competitivităţii îngrăşămintelor chimice de tipul NPK în ţările din Europa Occidentală, şi alte măsuri decît cele de raţionalizare a capacităţii de fabricaţie, şi anume:

— dezvoltarea unor noi sortimente de îngrăşăminte chimice de tipul compoundurilor cu conţinut ridicat de substanţă activă, care să reducă costul operaţiilor de transport şi depozitare;

— modificarea compoziţiei îngrăşămintelor chimice, astfel ca acestea să conţină şi elemente secundare ca Se, Mg, B, Zn etc. specifice recoltelor sau solurilor unde urmează a fi aplicate îngrăşămintele;

— tipurile de îngrăşăminte cu solubilitate ridicată vor fi din ce în ce mai mult solicitate pe piaţă;

— creşterea nivelului calitativ, reţele eficiente de distribuţie şi service postvînzare vor promova exportul de îngrăşăminte pe pieţele Europei Occidentale.

În concordanţă cu grija pentru protecţia mediului înconjurător, tehnicile de condiţionare şi de aplicare se vor bucura

de o atenţie din ce în ce mai mare din partea producătorilor şi a beneficiarilor de îngrăşăminte de tipul NPK. Se au în vedere creşterea dimensiunilor granulelor de îngrăşămînt (pînă la dimensiunea brichetelor) şi plasarea lor în sol, astfel ca acestea să se situeze cît mai aproape de rădăcinile plantelor. Rezultate încurajatoare sînt deja înregistrate în Finlanda, dar preocupările sînt comune ţărilor occidentale. Deci piaţa Europei Occidentale de îngrăşăminte de tipul NPK va scădea cu 5% în următorii 5 ani şi cu alte 5% pînă în anul 2000.

Fertilizer International, nr. 258, febr. 1988, p. 33.

G.M.

Industria petrochimică şi rolul ei în viitor

Industria de prelucrare a hidrocarburilor presupune obţinerea produselor din gaze naturale şi ţiţei. Sînt incluse aici şi alte materii prime, de tipul cărbunelui, ţiţeiului provenit din extracţia secundară şi terţiară etc.

În S.U.A., în anul 1986, s-au consumat 750 mil. t ţiţei drept materii prime petrochimice din care 85% s-au transformat în combustibili. Din cele 15% rămase, 50% s-au consumat (deci 7%) în rafinării ca sursă energetică, iar diferenţa a constituit-o partea din ţiţei destinată industriei petrochimice şi chimice.

Tabelul 1

PRINCIPALELE PRODUSE OBŢINUTE ÎN INDUSTRIA PETROCHIMICĂ DIN S.U.A., ÎN ANUL 1987 (ÎN BILIOANE POUNDS) DESTINATE INDUSTRIEI CHIMICE

Produsul	Cantitate
Acid acetic	3,21
Acid salicilic	0,83
Acrilnitril	2,51
α-Olefine C_{3+}	1,52
Anilină	0,95
Benzine	11,18
Butadienă	2,80
Butanol	0,93
Clorbenzen	0,23
Cumen	4,15
Ciclohexan	3,22
Dietilenglicol	0,46
2-Etilhexanol	0,65
Etanol sintetic	0,52
Etilbenzen	9,68
Clorură de etil	0,17
Etilenă	33,67
Clorură de vinil	8,86
Etilen glicol	4,30
Etilen oxid	5,78
Izopropanol	1,38
Anhidridă maleică	0,38
Metanol	7,28
MTBE	3,41
Fenol sintetic	3,24
Anhidridă ftalică	1,08
Polieteri şi poliesteri	1,97
Polietilenă	17,17
Polipropilenă	6,52
Propilenă	18,64
Propilenglicol	0,79
Stiren monomer	8,04
Toluen	6,76
Toluendiizocianat	0,70
Vinilacetat	2,47
Xileni	8,13

În S.U.A., se consideră că principalele produse ce caracterizează industria petrochimică sînt în număr de 36, acestea fiind redate în tabelul 1. Ele sînt destinate industriei chimice, ca intermediari sau materii prime şi reprezintă, în condiţiile S.U.A., 114 mrd. livre, cea mai mare parte dintre ele fiind destinate industriei de sinteză organică.

Hydrocarbon Processing, 67, 1988, nr. 2, p. 41.

G.M.

Activitatea de construcţii în domeniul industriei petrochimice mondiale

În tabelul 1, se poate urmări dinamica construcţiilor de unităţi noi petrochimice în întreaga lume, pe perioada 1985—1987. Se evidenţiază ritmul susţinut de construcţii şi de dezvoltare a producţiei de etilenă, acid tereftalic, acid acrilic. Creşte numărul unităţilor de sinteză a polipropilenei şi răşinilor poliesterice. Se menţine la nivel ridicat numărul instalaţiilor de recuperare a hidrogenului (24 de instalaţii în construcţii în anul 1987, faţă de 13 în anul 1985).

Un ritm mai lent se înregistrează la construcţia instalaţiilor de butadienă, elastomeri, erbicide.

Tabelul 1

PROIECTE PENTRU CONSTRUCŢII DE NOI INSTALAŢII CHIMICE ÎN ÎNTREAGA LUME, ÎN PERIOADA 1985—1987

Produsul	Proiecte anuale		
	1988	1986	1087
Etilenă	13	15	19
Propilenă	3	3	10
Olefine	4	3	9
Butadienă	3	2	3
Acetilenă	1	0	2
Benzen	0	3	4
Stiren	3	6	7
Etilenglicol	1	1	5
MTBE	14	10	5
TAME	1	0	2
Formaldehidă	7	3	10
Acid acrilic	2	1	7
Acid fumaric	1	0	5
Acid acetic	3	0	6
Acid tereftalic	1	2	8
Anhidridă maleică	2	3	11
Anhidridă ftalică	5	3	8
Amoniac	28	36	29
Acid azotic	6	10	4
Azotat de amoniu	0	10	3
Uree	6	11	6
PEID	3	3	8
PEJD	6	3	10
Elastomeri, EPD	3	0	1
PVC	2	8	8
Polipropilenă	13	16	24
Polistiren	4	6	10
Policarbonat	0	1	4
Răşini poliesterice	6	3	13
Gaz de sinteză	1	3	3
Monoxid de carbon	0	3	5
Recuperare H_2	24	23	19
Clorură de vinil	0	2	8
Freoni	1	0	3
Sulf	23	19	17
Aditivi	2	0	3
Erbicide	1	0	1
Răşini ABS	2	0	4
Ureoformaldehidă	3	0	4

Hydrocarbon Processing, febr. 1988, 67, nr. 2, p. 42.

G.M.

Catalizatori pentru industria rafinării ţiţeiului

În tabelul 1, se prezintă consumul de catalizatori destinaţi principalelor tehnologii, la nivelul anului 1988 (estimări) redat pe principalele zone geografice.
Catalizatorii folosiţi în industria petrochimică (exclusiv prelucrarea ţiţeiului) au structura prezentată în tabelul 2. Este evidentă ponderea mare a proceselor de polimerizare în consumul total de catalizatori, de aproape 50% din totalul acestora.

Tabelul 1

PRINCIPALII CATALIZATORI FOLOSIŢI ÎN INDUSTRIA RAFINĂRII ŢIŢEIULUI, PE TIPURI DE TEHNOLOGII, ESTIMĂRI PENTRU ANUL 1988, MIL. DOLARI S.U.A.

Destinaţia (tipul) catalizatorilor	Zona geografică a consumului			
	S.U.A.	Europa de vest	alţii	total
Cracare catalitică	250	75	130	455
Hidrotratare	80	40	65	190
Alchilare cu H_2SO_4	100	—	5	105
Hidrocracare	45	10	40	95
Reformare catalitică	25	15	20	60
Alchilare, HF	15	5	5	25
Izomerizare	10	5	—	15
Total	530	150	265	945

Tabelul 2

CATALIZATORI CONSUMAŢI ÎN INDUSTRIA PETROCHIMICĂ, ESTIMĂRI 1988, MIL. DOLARI S.U.A.

Proçesul tehnologiç	S.U.A.	Alţii	Total
Polimerizare	265	480	745
Sinteze organice	95	170	266
Oxidare	85	155	240
SNG (Synfuels)	80	110	170
Hidrogenare	40	70	110
Dehidrogenare	10	15	25
Total	555	1 000	1 555

Hydrocarbon Processing, 67, nr. 2, 1988, p. 41.

G.M.

• tehnico-ştiinţifice

Valorificarea hidrogenului şi a LPG din gazele reziduale de la rafinării

Recuperarea hidrogenului şi a LPG din gazele combustibile rezultate ca produse secundare în procesele de prelucrare a ţiţeiului măreşte eficienţa economică a rafinării şi reduce, în valori absolute şi relative, consumul energetic al proceselor tehnologice. Hidrogenul şi LPG pot fi comercializaţi ca atare sau prelucrate, ca intermediari, în alte industrii. Hidrogenul, de exemplu, poate fi reciclat în petrochimie sau rafinare. În exemplul redat în articol separarea criogenică a H_2) au fost luate în considerare 3 cazuri (tabelul 1), şi anume:

— în cazul 1 — gazele provin de la procesele de dezalchilare;

— în cazul 2 — gazele bogate în H_2 şi LPG sînt colectate de la reformarea catalitică;

— în cazul 3 — se separă C_2 sau C_{3+} din abgazele provenite de la instalaţiile de cracare catalitică.

Recuperarea H_2 de concentraţie medie. Se consideră că hidrogenul are o concentraţie medie cînd conţinutul acestuia atinge 98—99% din totalul gazului. În cazurile 2 şi 3 analizate, se poate obţine H_2 cu un randament de peste 90% H_2.
Procedeul tipic constă într-o fază de pretratare care recurge la freon pentru răcire şi absorbţie pentru separarea din efluentul gazos a amestecului cu care se alimentează instalaţia criogenică. O instalaţie criogenică constă din două faze tehnologice: de răcire şi de condensare parţială. Cînd se urmăreşte obţinerea unei purităţi de 97—98%, se poate concepe un proces tehnologic compus din 4 faze: două de răcire şi două de condensare a componenţilor grei din amestecul gazos bogat în H_2.
Refrigerarea în proces este asigurată prin preluarea căldurii hidrogenului — produs finit din fluxul final. Diferenţa de temperatură necesară atingerii performanţelor de proces se asigură prin expansiunea gazului combustibil la presiune joasă, ca rezultat al efectului Joule-Thomson. Pentru a obţine H_2 cu concentraţia de 98%, se recurge la o răcire suplimentară.
În cazul 2, pentru separarea componenţilor utili din gazele reziduale este necesar un volum mai mare de capital pentru investiţii şi costuri de fabricaţie mai mari decît în cazul 1.
Recuperarea concomitentă a H_2 şi LPG asigură optimizarea economică a procesului de valorificare a gazelor reziduale ce provin de la surse diferite tehnologice. În tabelul 2, sînt prezentate compoziţiile tipice pentru H_2 — produs finit şi LPG separate din surse diferite de abgaze. Consumul de uti-

Tabelul 1

COMPOZIŢIA GAZULUI DE ALIMENTARE ÎN CAZUL SEPARĂRII HIDROGENULUI ŞI LPG, % MOL

Componentul	Cazul 1	Cazul 2	Cazul 3
H_2	40—65	65—90	8—20
CH_4	20—35	4—10	20—45
C_2H_6/C_2H_4	0—5	4—10	10—35
C_3H_8/C_3H_6	0—5	2—6	2—8
C_4	0—1	2—5	0—8
C_5	—	0—3	0—5
C_6^+	—	0—2	0—2
Aromate	0—1	—	0—2

Tabelul 2

BALANŢA MASICĂ PENTRU RECUPERĂRILE H_2 ŞI LPG DIN GAZELE REZIDUALE COMBUSTIBILE DIN RAFINAREA ŢIŢEIULUI, % MOL.

Compoziţia	Alimentare cu gaz de la reformarea catalitică	Hidrogen de la hidrotratare	Deşeu final	LPG C_3
H_2	77,7	95,5	43,3	1,1
CH_4	5,2	4,	11,5	1,
C_2H_6	7,2	0,1	33,5	18
C_3H_8	5,0	urme	10,0	33,
C_4H_{10}	2,8	—	1,7	25,1
C_5H_{12}	1,1	—	—	10,9
C_{6+}	0,9	—	—	,2
H_2S, p.p.m.	2,0	—	—	—
H_2O, p.p.m.	50	—	—	—
HCl, p.p.m.	2,0	—	—	—
Benzen	0,1	—	—	0,9
Debit, Nm^3/h	10 000	7 411	1,58	1 00 Û
Presiune, bari	25	24,2	5,0	15
Temperatură, °C	40	36	40	36

Tabelul 3

RECUPERAREA LPG DIN GAZELE REZIDUALE DE LA REFORMAREA HIDROCARBURILOR PETROLIERE, % MOL

Compoziţia, parametrul	Alimentare	LPG	Gaz rezidual final
Hidrogen	91,91	—	95,60
Metan	2,58	—	2,69
Etan	1,51	0,51	1,66
Propan	1,18	29,09	0,05
Butan	0,67	17,34	—
Pentani	0,59	15,32	—
C_{6+}	1,46	37,74	—
H_2S p.p.m.	3	urme	urme
H_2O, p.p.m.	50	—	urme
HCl, p.p.m.	2	—	urme
Debit alimentare, Nm^3/h	45,383	1,751	43,632
Debit alimentare, t/zi	—	125,5	—
Presiune, bari	10	22	5,5
Temperatură, °C	35	50	32
Recuperarea propanului, %	—	95,3	—

lităţi al instalaţiei ce valorifică H_2 şi LPG la parametrii calitativi, conform datelor din tabelul 2, sînt următoarele:

— electricitate 450 kWh;

— apă de răcire 50 m^3 la 10°C diferenţă de temperatură. Balanţa materială indicată în tabelul 2 arată un indice de recuperare a H_2 de 91%. Este posibil să se atingă un randament şi mai mare (97%), dacă se acceptă o cheltuială mai mare de capital pentru investiţii: se va lucra, în acest caz, cu presiuni mai mici ale efluentului gazos în proces. În acest ultim caz, procesul tehnologic la care se recurge este similar cu cel convenţional, cu excepţia unei faze suplimentare de uscare cu site moleculare, după care, gazul este dirijat la fazele de condensare parţială şi de separare a componenţilor valoroşi. Procesul implică aport de căldură exterior (ca frigorii) necesar răcirii efluenţilor, aport provenit dintr-un ciclu al azotului.

Mai multe tipuri de asemenea procese sînt concretizate în instalaţii industriale instalate la firma Costain Petrocarbon, iar altele sînt în operare în diverse ţări din lume.

Recuperarea LPG. Procesele criogenice pot fi utilizate pentru a produce şi stabiliza produsul LPG. Se recurge la separarea LPG din gazele reziduale combustibile provenite din rafinarea ţiţeiului, atunci cînd acesta are o concentraţie semnificativă în compoziţia gazelor combustibile reziduale provenite din rafinării şi cînd există o piaţă locală pentru LPG. Cînd gazele provin din procesele de dezalchilare din rafinărie (cazul 1) se recomandă procedeul Petroflux (Petroflux Process) pentru valorificarea LPG. În procedeul Petroflux, puritatea gazului nu este atît de importantă ca parametru tehnologic ca presiunea, care, cu cît este mai ridicată, se consumă mai puţină energie tehnologică. Refrigerarea efluentului gazos se asigură cu ajutorul freonului (sau propanului) şi al etilenei.

În cazurile 2 şi 3, gazele reziduale pot fi reinjectate în sistemul de ardere de joasă presiune. Energia regăsită ca presiune a hidrogenului, metanului şi etanului din gazul rezidual este valorificată într-un turboexpandor amplasat în faza de răcire.

Gazul de alimentare este, întîi, comprimat cu ajutorul turboexpandorului după ce a fost uscat cu site moleculare într-un adsorber şi apoi răcit. Are loc o condensare parţială, iar efluentul de proces se trimite la partea superioară a coloanei de deetanare.

Lichidul ce rezultă din schimbătorul de căldură formează refluxul coloanei.

Un reboiler cu abur de joasă presiune, amplasat la baza coloanei de deetanare, stabilizează produsul LPG înaintea pompării acestuia la limita bateriei.

Faza turbocompresorului poate genera tot frigul necesar procesului şi poate fi amplasată amonte sau aval de faza de distilare. Datele acestui proces sînt redate în tabelul 3.

Recuperarea propilenei. În prezent, în multe rafinării au fost instalate unităţi de cracare catalitică de tip FCCU (Fluid Catalytic Cracker Unit) pentru cracarea hidrocarburilor reziduale. Din instalaţiile de FCCU, rezultă gaze reziduale care, în mod obişnuit, sînt considerate şi folosite drept gaze combustibile. Efluentul gazos în cazul 3 este sărac în conţinut de hidrogen, dar bogat în hidrocarburi saturate şi nesaturate, cu valoare de întrebuinţare potenţială.

O instalaţie tip modul, destinată valorificării C_3' (propilenă) din aceste gaze a fost pusă în funcţiune în aprilie 1986 de firma Costain Petrocarbon. În tabelul 4, se prezintă balanţa tipică unei instalaţii cu turboexpandor, care asigură un randament de recuperare de 80—90% din etilena conţinută în efluent.

Consumul de utilităţi este de 35 kWh şi 350 kg abur/h de înaltă presiune.

Recuperarea C_2/C_2'. Există o tehnologie criogenică dezvoltată de firma Costain Petrocarbon pentru separarea componenţilor C_2/C_2' din gazele reziduale provenite de la instalaţia de FCCU.

C_2/C_2' separat este dirijat la obţinerea etilenei, iar etanul netransformat, se reciclează în proces.

În schema tehnologică se poate evidenţia un răcitor care are ca scop separarea apei şi a hidrocarburilor grele. Faza următoare, cu site moleculare, asigură adsorbţia apei necondensate anterior şi unele impurităţi de tipul H_2S şi CO_2. Regenerarea sitelor moleculare uzate se face prin încălzire cu gaz combustibil uscat.

Gazul rezidual uscat este, în continuare, alimentat la faza criogenică prevăzută cu schimbătoare de căldură plate şi cu separatoare. Aici, gazul alimentat este răcit şi condensat parţial pentru a se recupera o cantitate maximă de component C_2 sau C_3.

Tabelul 4

PARAMETRII RECUPERĂRII PROPILENEI DIN GAZELE REZIDUALE PROVENITE DE LA FCC, % mol

Compoziția, parametrul	Alimentare	Propilenă	Gaz rezidual final
Hidrogen	15,1	—	16,3
Azot	1,5	—	1,6
Metan	45,6	—	49,1
Etilenă	6,0	—	6,4
Etan	23,9	1,2	25,7
Propilenă	1,6	18,5	0,3
Propan	4,8	59,8	0,6
C_4	0,7	9,5	—
C_5	0,5	7,0	—
C_{6+}	0,4	4,0	—
Apă, p.p.m.	la saturare	4	
Debit, Nm³/h	44 700	3 240	41 460
Presiune, bari	10,5	14,7	2,6
Temperatura, °C	27	21	
Randament de separare, %	—	88	22

Tabelul 5

BALANȚA ȘI PARAMETRII TEHNOLOGICI AI SEPARĂRII COMPONENȚILOR C_{2+} DIN GAZELE REZIDUALE PROVENITE DE LA FCC, % mol

Componentul, parametrul	Alimentare	C_{2+}	Gaz rezidual final
Hidrogen	15		24
Azot	16		26
CO	1		2
CH_4	33	15	46
C_2H_4	9	20	1
C_2H_6	20	50	1
C_3H_6	2	6	—
C_3H_8	3	7	—
C_4	0,5	1	—
C_5	0,5	1	—
Debit, Nm³/h	12 200	4 780	7 440
Presiunea, bari	10	1,5	4,5
Temperatura, °C	45	30	30

În tabelul 5, este redată balanța componenților, așa cum rezultă în procedeul Costain Petrocarbon, procedeu destinat prelucrării gazelor reziduale de la o instalație de tip FCCU, amplasată în Spania, în localitatea Puertollano la firma Enpetrol, unitate pusă în funcțiune în anul 1984.

Separarea etilenei. Se recurge la acest component atunci cînd concentrația lui în compoziția gazelor reziduale este suficientă justificării procedeului tehnologic. Calitatea etilenei separate este corespunzătoare obținerii polimerilor de tipul polietilenei. Gazele reziduale provin de la instalațiile de cracare catalitică.

Schema recuperării C_2' este complicată, valoarea investițiilor mare, dar recuperarea lor din beneficiu este sigură.

Tehnologia criogenică și infrastructura necesară acesteia. Tehnologi criogenică este cunoscută de mult timp și există utilaje specializate concepute în acest sens, procedeul fiind aplicat la separarea componenților din aer cînd temperatura de lucru ajunge la −180°C. Evident că, pentru a se ajunge și lucra la această temperatură, se consumă energie. Evoluția ulterioară a tehnologiei și proiectării utilajelor s-a înscris în preocuparea creșterii eficienței termice. În acest scop, au apărut în tehnologie turboexpandorul de înaltă viteză și cu randament ridicat (peste 86%), schimbătoare de căldură plate din aluminiu, care se realizează spre a funcționa la un $\Delta T = 2-3$°C. Pentru sistemele de recuperare a LPG, temperaturile uzuale sînt de ordinul a −60° pînă la −100°C. Cînd componentul supus separării este hidrogenul, temperatura de lucru ajunge la −160°C.

Fiecare proces criogenic este precedat de o fază de pretratare a gazelor cu șite moleculare pentru reținerea apei conținută în efluent sub formă de umiditate. Această fază, comună de altfel și industriei de prelucrare a țițeiului este operată la temperatură și presiune obișnuită. Construcția modulară a instalației de separare/valorificare a H_2/LPG are ca obiectiv minimizarea costurilor de montaj și a timpului de realizare a instalațiilor industriale.

Hidrocarbon Processing, 66, nr. 10, 1987, p. 47.

G.M.

Sistemul de control și simulare tehnologică în industria îngrășămintelor chimice azotoase

Necesitatea computerului în instalațiile de fabricat îngrășăminte chimice azotoase este din ce în ce mai mult impusă de creșterea capacităților unitare de fabricație, de complexitatea tehnologiilor, de valorile de investiții din ce în ce mai mari și a căror rambursare trebuie asigurată în timp util. Computerul trebuie să înlesnească operarea continuă a instalațiilor la parametrii prescriși și în condiții de optim economic.

Computerul poate urmări un număr mare de parametri pe care nici un operator uman nu-i poate înregistra, numărul acestor parametri fiind esențial pentru optimizarea procesului. În trecut, au fost folosite în acest scop computerele analogice, care însă au cedat locul computerilor digitale mai rapide.

Controlul prin computer asigură operarea instalațiilor și în condiții perturbatorii ale parametrilor de intrare în proces, poate anunța perturbațiile dînd alarma personalul de exploatare, poate întocmi rapoarte care să ajute personalul să ia decizii de ordin tehnologic.

Din păcate, computerul nu poate prevedea decît cazurile pentru care i s-au introdus în memorie datele corespunzătoare (programe); de accea, simularea procesului tehnologic urmărește să extindă baza de date a computerului, lărgește gama perturbațiilor posibile ce apar în intrările din proces, pentru a lărgi, astfel, aria de acțiune a computerului.

Simularea procesului constituie și un instrument în procesul de instruire a personalului din exploatare.

Sistemul avansat de control se referă, în special, la operațiuni unitare sau procese unitare și mai puțin la ansamblul instalației, el putînd minimiza numărul opririlor accidentale. În cazul unei opriri accidentale a unei instalații, utilaj sau fază tehnologică, computerul contribuie la minimizarea timpului de oprire, exercitînd astfel o influență stabilizatoare asupra condițiilor de operare.

Controlul procesului și optimizarea acestuia în instalațiile de sinteză a amoniacului pot reduce cu 5% consumul energetic și poate îmbunătăți flexibilitatea instalației, pot crește indicele de utilizare a capacității de producție și pot mări siguranța în exploatare.

În instalația de sinteză a amoniacului, sînt puncte critice, care pot beneficia de asistența calculatorului. Firma MW Kellog din S.U.A. a dezvoltat sistemul Kellogg Optimizer, care poate fi implementat în instalațiile industriale tip

Kellogg. Baza sistemului Optimizer o formează programele elaborate de firma Kellogg pentru sinteza amoniacului. Astfel, condițiile de evoluție a instalației sînt urmărite continuu, stabilindu-se cele mai potrivite seturi de puncte pentru control. Modelele utilizate în procesul de control sînt similare cu cele utilizate de ingineri la proiectarea instalației.

Controlul reformerului. Funcția reformerului primar și secundar este de a transforma hidrocarburile — materie primă — în hidrogen, prin intermediul aburului. Aerul se adaugă în reformerul secundar, pentru oxidarea incompletă a hidrocarburilor. Metanul neconvertit în reformerul secundar acționează ca gaz inert în faza de sinteză a amoniacului cu implicații în majorarea costurilor de comprimare a gazului de sinteză și în reducerea capacității de fabricație a instalației.

Se adaugă, ca efect negativ, și creșterea pierderilor de substanțe utile în gazul de purjă.

Operarea în condiții de optim a reformerului înseamnă o balanțare între costul metanului neconvertit, ce părăsește reformerul secundar, și costul energiei consumate de reformerul primar.

Temperatura finală din reformerul secundar este variabila de care depind pierderile de metan din reformer. Temperatura este dependentă, la rîndul ei, de procesul de ardere din reformerul primar.

Raportul carbon/abur. Valoarea optimă a acestui raport se stabilește de proiectant și cere o operare foarte atentă, pentru respectarea lui și menținerea la valoarea cea mai scăzută, pentru a se evita depunerea cărbunelui peste catalizatorul din reformer, un exces de aer însemnînd pierdere de energie. Consumul de energie, temperatura din reformer și performanțele catalizatorului sînt parametrii determinanți pentru optimul raportului.

În cazul utilizării sistemului de conducere a procesului tehnologic cu Kellogg Optimizer, se analizează continuu, inline, conținutul în carbon al materiei prime alimentate, înlocuindu-se metoda convențională de control prin intermediul debitului materiei prime.

Raportul H_2/N. Pentru a menține producția de NH_3 în condiții de eficiență economică, este necesar să se regleze strîns valoarea raportului H_2/N la valori cît mai apropiate de cele stoichiometrice necesare sintezei NH_3. În mod normal, raportul acesta este controlat indirect prin reglajul debitului de aer. Raportul, ca atare, este greu de controlat, din cauza întîrzierii în timp, a existenței unui flux de reciclu și a susceptibilității la influențele exterioare. Cu sistemul de control avansat, se poate îmbunătăți calitatea reglajului raportului.

Controlul parametrilor convertorului. Un control sever al temperaturii sintezei NH_3 este esențial pentru a maximiza conversia NH_3 în condițiile restricțiilor termodinamice. În mod convențional, se prelevă probe din efluentul răcit și se trag concluzii pentru conducerea procesului tehnologic la nivelul întregului convertor. Cu Kellogg Optimizer, se reglează debitul de fluid de răcire, pentru a determina o conversie maximă la NH_3 a reactanților și a se contura limite de operare la nivelul straturilor de catalizator. Acest control prin reglajul direct al răcirii este aplicabil, deocamdată, la convertoarele verticale ale procedeului Kellogg. În cazul convertoarelor orizontale și la interioarele modernizate recent, se recurge la răcire intermediară, în locul răcirii prin injecție, directă.

Gazele inerte din faza de sinteză. Obiectivul controlului gazelor de purjă rezultate din faza de sinteză este de a asigura ca substanțele inerte ca Ar, CH_4, He să nu se recicleze în proces și concentrația lor să nu crească în sistemul reactanților. Limite acceptabile se mențin prin îndepărtarea din sistem a unui debit de gaz. În mod convențional, acest debit de gaz de purjă se reglează manual, ținînd seama de datele de laborator pentru concentrația componenților inerți și de presiunea din sistem. Ca modernizare se instalează un analizor in-line, la intrarea gazelor în sistem și la ieșirea lor din faza de sinteză, analizor care optimizează, astfel, toți parametrii legați de nivelul componenților inerți.

Purja refrigeratorului. Apa de răcire a condensatorului de amoniac este supusă unor variații sezoniere, dar și zilnice a temperaturii, variații ce pot induce perturbații în procesul tehnologic, variații ce pot complica reglajul procesului, mai ales dacă, în același timp, apar și variații pe linia gazelor de purjă.

În mod convențional, prin intermediul presiunii reglate manual, se evită efectul perturbant al gazelor inerte, rămînînd de compensat tehnologic numai variațiile temperaturii apei de răcire.

Cu sistemul Kellogg Optimizer, se măsoară această temperatură din vasul de recepție și, pe această bază, se reglează presiunea, minimizîndu-se pierderile de NH_3 în gazul de purjă.

Alte dezvoltări. Sisteme de control al instalațiilor de sinteză a NH_3 continuă a fi dezvoltate de principalele firme specializate din domeniu. Astfel, Uhde GmbH din R. F. Germania a dezvoltat un pachet de programe pentru operarea instalației de acid azotic, iar, pentru sinteza amoniacului, software-ul este în elaborare. Aceeași firmă are programe pentru întreținere preventivă, care permit calcularea in-line a condițiilor de operare pentru utilajele principale.

Nitrogen, nr. 169, oct. 1987, p. 35.

G.M.

Hidrogen și amoniac din gaze reziduale provenite din rafinarea țițeiului

Costul ridicat al materiilor prime pentru industria petrolieră și a îngrășămintelor chimice a dus la organizarea unor cercetări intense de găsire a unor materii prime alternative, care să fie mai ieftine. Firma Petrofertil, o subsidiară a lui Petrobras a avut ideea să folosească gazele reziduale din rafinarea țițeiului pentru a înlocui nafta ca materie primă pentru a produce gaz de sinteză, într-o instalație de 450 t/zi amoniac situată la Piaçaguera, în Saô Paolo. În prezent, principalele cantități de gaz rezidual de rafinărie provin de la distilarea primară, operații de reformare catalitică (FCU), cracare termică, cocsare întîrziată și rupere de viscozitate (visbreaking). Hidrogenul astfel rezultat, conține și hidrocarburi parafinice (de la metan pînă la pentan), olefinice (de la etilenă la pentene). Se găsesc în compoziția acestora și alți componenți, cum sînt CO și CO_2, acetilenă, diene (mai ales ca butadiene), H_2S, CS_2, N_2.

În practica rafinăriilor, acest gaz rezidual este folosit drept gaz combustibil. Rafinăriile se hotărăsc greu să-l valorifice în sistemele lor tehnologice, din cauza dificultăților de separare a componenților.

Ca atare, acest gaz rezidual nu poate fi folosit în sinteza amoniacului direct, din cauza prezenței hidrocarburilor nesaturate, care produc greutăți la faza de reformare cu abur. De aceea, a fost necesară găsirea unei tehnologii de prelucrare a acestui gaz înainte de trimiterea lui, ca materie primă, la instalația de sinteză a NH_3.

Dezvoltarea procedeului. În prezent, reformarea cu abur a gazului pentru a se obține gaz de sinteză necesar fabricării NH_3 este cea mai răspîndită metodă, caracteristică prin investiții în tehnologie mai reduse decît în cazul altor alternative de obținere a gazului de sinteză, dar disponibilitățile mai restrînse în alimentarea cu gaze naturale, în cazul Braziliei și a altor țări, înseamnă restricții serioase pentru dezvoltarea producției de amoniac, ceea ce a impus recurgerea la nafta, ca materie primă, în locul gazelor naturale.

După criza petrolieră din anii '70, prețul naftei a făcut ca îngrășămintele chimice obținute pe această cale să nu mai fie competitive cu cele obținute „via" gaze naturale.

Firma Petrobras a avut de ales, ca surse alternative pentru sinteza amoniacului, între etanol și gazele reziduale provenite din rafinarea țițeiului. Opțiunea a fost făcută pentru acestea din urmă; gazele reziduale din rafinărie provin, în proporție de 80%, din faza de cracare catalitică. Compoziția amestecului variază în limite largi, o compoziție tipică fiind următoarea, în % :

— hidrogen	21,8
— azot	6
— CO	1,9
— CH_4	37,1
— apă	0,8
— C_2H_4	10,4
— C_2H_6	18,0
— propilenă	3,0
— propan	0,8
— butene	0,3
— butan	0,4
— total olefine	12,7%

Dacă acest gaz ar fi alimentat direct la sinteza NH_3, olefinele conținute în el ar

forma depuneri pe catalizatorul de reformare care, în mod normal, funcţionează cu un conţinut nu mai mare de 1% olefine. Prima fază care se impune în valorificarea gazelor reziduale din rafinărie este saturarea cu hidrogen, pentru îndepărtarea olefinelor. În mod convenţional, există unele dificultăţi la alegerea tehnologei de saturare a olefinelor, din cauza depunerilor pe catalizatorul de hidrogenare sau de favorizare a reacţiei de metanare a CO prezent în gaz, reacţie puternic exotermă şi greu de controlat.

În cercetările efectuate de firmă, s-a recurs la autohidrogenare într-un reactor pilot, cu pat fix de catalizator. Prima observaţie reieşită din operarea instalaţiei pilot a fost aceea că diolefinele prezente în concentraţie mică în fluxul de gaze duc la depuneri masive pe suprafaţa catalizatorului, reducîndu-i considerabil durata de viaţă.

Reacţia fiind exotermă, a impus conceperea unui sistem de preluare a căldurii: dintre sistemele testate în acest scop, reciclarea unui gaz saturat s-a dovedit a fi cea mai bună soluţie, nu numai pentru reglajul temperaturii, ci şi pentru reducerea procesului sau evitarea depunerii de cărbune pe suprafaţa catalizatorilor.

Gazul rezidual ce provine de la rafinărie (de la instalaţiile de cracare catalitică, reformare catalitică cocsare întîrziată etc.) a fost tratat într-o instalaţie cu dietanol amină, pentru reţinerea sulfului, dar după tratament mai conţine încă 100 p.p.m. ca H_2S, carbonil sulfid (COS). Se impune un tratament secundar al gazului, pentru a reduce, în continuare, conţinutul de sulf pînă la aproximativ 0,5 p.p.m.

A fost realizat acest deziderat prin trecerea efluentului gazos, după hidrogenare (cînd COS a fost transformat în H_2S) printr-o coloană cu pat fix de ZnO. Pe baza experimentărilor efectuate în instalaţia pilot, specialiştii din Centrul de cercetare şi dezvoltare al firmei Petrobras au proiectat o instalaţie pentru hidrogenarea şi desulfurarea gazelor reziduale din rafinărie, instalaţie ce a intrat în funcţiune în luna decembrie 1983.

Gazul rezidual este vehiculat de la rafinărie, printr-o conductă cu diametrul de 250 mm, către instalaţiile complexului de amoniac. Aici, fluxul de gaz rezidual se divide în două părţi: o parte, cea mai mare, este materia primă pentru sinteza NH_3, iar o altă parte este folosită drept gaz combustibil în sistem.

Gazul, materie primă, este comprimat împreună cu gaz saturat de reciclu, care se introduce în treapta a doua a compresorului. Compresorul este singurul utilaj consumator de energie din sistem.

Amestecul gazos este încălzit şi alimentat într-unul din cele două reactoare de hidrogenare: unul dintre reactoare este de rezervă.

Gazul saturat ce părăseşte reactorul este dirijat în două fluxuri: unul dintre acestea se reciclează în scopul reglării temperaturii: acesta se răceşte printr-un proces de preîncălzire a gazului de alimentare al reactorului de hidrogenare şi prin cedarea căldurii apei dintr-un boiler, după care se amestecă cu gazul proaspăt în faza de compresie. Cel de-al doilea flux este dirijat direct la desulfurare. După ce, din gazul de reacţie, au fost separaţi componenţii ce conţin sulf, pe suportul de ZnO, gazul desulfurat este reglat ca temperatură şi presiune pentru a fi folosit, ca materie primă, pentru producţia gazului de sinteză. După care, gazul de sinteză este trimis la reformerul primar şi parcurge aceleaşi etape ca şi cînd s-ar lucra cu nafta. După punerea în funcţiune, în luna decembrie 1983, instalaţia de autohidrogenare a atins capacitatea proiectată şi a funcţionat foarte bine.

Nitrogen, nr. 170, nov.-dec. 1987, p. 31.

G.M.

Modernizarea instalaţiilor de producere a acizilor fosforic şi sulfuric

Societatea Helenic Chemical Products va moderniza instalaţiile sale de producere a acidului fosforic şi a acidului sulfuric.

Modernizările au intenţia de a mări eficienţa instalaţiilor prin reducerea consumului de energie şi a costului. Modificările care sînt estimate să coste 22 mil. dolari vor cuprinde:

— modernizarea şi extinderea locurilor de depozitare şi manipulare a amoniacului;

— construirea unei noi instalaţii de prăjire a piritei, înlocuind instalaţia existentă;

— adăugarea unei instalaţii de recuperare a căldurii, care va utiliza căldura de calitate inferioară de la instalaţia de producere a acidului sulfuric;

— construirea unei noi instalaţii de concentrare a acidului fosforic.

Instalaţia de acid fosforic produce curent numai acid slab. S-a propus să se ridice calitatea acestui produs prin utilizarea căldurii recuperate de la instalaţia de acid sulfuric. Modernizările vor începe în acest an.

Phosphorus and Potassium, nr. 152, nov.-dec. 1987, p. 10.

L.B.

Reticularea în fază de vapori

Procedeul de reticulare în fază de vapori (VIC) a fost pus la punct în S.U.A. de către societatea Ashland Chemicals. Acoperirile VIC sînt obţinute fie pe baze de răşini de tip poliolic amestecate cu întăritori de tip izocianat, fie pe bază de alte elemente specifice.

Catalizatorul sistemului este realizat cu ajutorul unui generator portabil, care eliberează o concentraţie determinată de amină gazoasă în aerul de pulverizare. Generatorul poate fi conectat la orice sistem de aer comprimat şi poate fi utilizat cu orice echipament convenţional: pistol pneumatic, pistol pneumoelectrostatic etc. Acoperirea realizată are caracteristici excelente de rezistenţă chimică, conţinut de apă, abraziune, posibilitate de a acoperi etc.

Noua varietate de răşini de tip poliolic şi de izocianaţi disponibilă pentru produsul VIC permite să se obţină o gamă foarte largă de acoperiri cu nivel înalt de duritate şi flexibilitate.

Catalizatorul de reticulare fiind realizat în aerul de pulverizare, procedeul VIC conduce la viteze de uscare foarte rapide şi evită problema formării gelului la amestecarea „aproape de utilizare".

Reticularea sistemului se face foarte repede (15 s — 15 min în funcţie de formule), la o temperatură de 60—100°C. Acest procedeu permite economisirea energiei şi o creştere a randamentului. Grosimile depuse variază de la 5 la 300 μ în funcţie de sistemul ales.

Informations Chimie, nr. 286, aug.-sept. 1987, p. 128.

L.B.

Un nou plastifiant Jayflex 77

Societatea Exxon Chemical a pus la punct fabricarea plastifiantului Jayflex 77 la uzina sa din Rotterdam, Olanda. Jayflex 77 este fabricat prin esterificarea alcoolului izoheptilic. Acesta este produs plecînd de la o materie primă fabricată la Fawley. Integrarea completă a producţiei, precum şi introducerea controlului statistic al calităţii, în acest procedeu, asigura securitatea aprovizionării şi a calităţii foarte bune a produsului. Plastifiantul Jayflex 77, avînd bune proprietăţi de solvent este un plastifiant primar, utilizat la fabricarea vinilului, pentru un echilibru bun al caracteristicilor: volatilitate şi bune proprietăţi la temperatură joasă. El poate înlocui diferite amestecuri cu putere mare de dizolvare pe bază de DOP, reducînd complexitatea şi preţurile formulărilor, păstrînd în acelaşi timp procesul de fabricare şi proprietăţile produsului final. Principalele sale utilizări sînt: plastisoli, acoperirile solului, produse de protecţie pentru automobile, mănuşi de securitate.

Informations Chimie, nr. 286, aug.-sept. 1987, p. 129.

L.B.

Un nou procedeu de fabricare a vîscozei

La fabricarea vîscozei pentru obținerea xantatului de celuloză se utilizează sulfura de carbon. Aceasta reprezintă un dezavantaj, deoarece la filare, de exemplu, sulfura de carbon și alți compuși cu sulf sînt eliberați.

Aceste gaze trebuie să fie recuperate și sulfura de carbon trebuie reciclată prin diferite procedee.

Totuși, societatea Neste Oy din Finlanda a pus la punct un procedeu, denumit CELLCA, pentru a fabrica viscoză fără să se formeze intermediar xantatul, înlăturînd astfel utilizarea sulfurii de carbon. În acest procedeu se formează ca intermediar carbonatul de celuloză, care este apoi filat.

Pentru a produce carbonatul, celuloza reacționează cu ureea. Reacția este eterogenă și intermediarul este solubil la un grad scăzut de substituire (0,2), dacă grupele carbonat sînt uniform distribuie de-a lungul lanțului de celuloză. Un produs complet substituit are un grad de substituire de 3.

Pentru a asigura ca ureea să reacționeze uniform, celuloza trebuie întîi să fie activată și structura sa cristalină schimbată. Aceasta se obține prin impregnarea celulozei cu o soluție de amoniac în uree. După ce celuloza a fost impregnată, amoniacul este evaporat și reciclat. Amestecul de celuloză—uree reacționează apoi prin încălzire la aproximativ 135°C.

O altă trăsătură a procedeului CELLCA este aceea că gradul de polimerizare (lungimea lanțului molecular) este controlat prin tratarea cu un fascicul de electroni, operație uscată și mult mai rapidă decît treapta de îmbătrînire cu alcalii, convențională. În plus, tratarea, poate fi făcută înainte sau după formarea carbonatului de celuloză. Avantajul principal al acestui procedeu este producerea unui intermediar stabil fără utilizarea materialelor toxice. Astfel este posibil să se transporte carbonatul de celuloză intermediar fără probleme.

Sulphur nr. 193, nov.-dec. 1987, p. 38.

L.B.

•cooperare-dezvoltare

Procedeul Unipol va fi utilizat pentru producerea polipropilenei la un important complex ce va fi construit în U.R.S.S., la Budyennovsk. Acesta va avea o capacitate de 100 000 t/an și va intra în funcțiune în anul 1990.

Informations Chimie, nr. 285, 1987, p. 66.

L.B.

Societatea Rohm and Haas a investit 100 mil. dolari pentru a mări capacitatea de producere a acidului acrilic. Astfel, capacitatea instalației de la Deer Park, Texas, va crește de la 180 000 la 270 000 t/an urmînd să intre în producție în anul 1990.

Informations Chimie, nr. 285, 1987, p. 66.

L.B.

O investiție de 33 mil. F a fost prevăzută pentru modernizarea instalației vechi de polimerizare a etilenei, în fază gazoasă, care funcționează din 1975 la Lavera. Această instalație se bazează pe un procedeu original pus la punct de societatea B. P. Chimie. Modernizările prevăzute vor permite să accelereze dezvoltarea industrială a noilor calități de polietilenă de densitate joasă liniară plecînd de la comonomeri grei.

Informations Chimie, nr. 285, 1987, p. 66.

L.B.

Societatea Ishihara Sangyo Kaisha din Japonia va construi o nouă instalație pentru producerea bioxidului de titan la Singapour. Faza inițială va costa 97 mil. dolari și va intra în funcțiune în anul 1989, avînd o capacitate de 36 000 t/an.

Informations Chimie, nr. 285, 1987, p. 68.

L.B.

Societatea Salzgitter din R. F. Germania va construi în U.R.S.S. cea de-a doua instalație pentru producerea acidului formic. Instalația va avea o capacitate de 40 000 t/an, va fi amplasată la Lesogorsk și va necesita o investiție de 46 mil. dolari.

Informations Chimie, nr. 285, 1987, p. 68.

L.B.

În Argentina, societatea Keklogg a planificat să construiască la Tierra del Fuego un complex pentru prepararea amoniacului și ureei care va avea capacitatea de a fabrica 1 500 t/zi N amoniac.

Din acesta, 50% vor fi exportate ca amoniac lichid, iar restul se va utiliza la producerea a 1 300 t/zi uree. Complexul va costa 300 mil. dolari.

Nitrogen, nr. 171, 1988, p. 12.

L.B.

În Suedia, la Nynashamm, societatea AB Nynas Petroleum va construi la rafinăria sa o instalație de recuperare a sulfului cu o capacitate de 12 t/zi S. Se vor prelucra gazele de la o instalație de tratare cu amine utilizînd procedeul ADIP, pus la punct de societatea Shell.

Sulphur, nr. 193, 1987, p. 15.

L.B.

O nouă instalație, în valoare de 5 mil. lire, pentru producerea substanțelor chimice cu sulf se construiește la Manchester, Anglia, de către societatea Sulphur Chemicals Instalația va intra în funcțiune în acest an, iar produsele obținute vor fi utilizate la fabricarea pesticidelor, produselor farmaceutice, în industria cauciucului, cosmeticelor, materialelor fotografice, coloranților, inhibitorilor de coroziune etc.

Sculphur, nr. 193, 1987, p. 15.

L.B.

Societățile Alcudia și Tapsa au încredințat societății spaniole Tecnicas Reunidas realizarea tehnologiei instalației de producere a polipropilenei, cu o capacitate de 100 000 t/an, care se va construi la Morell, Spania. Instalația se bazează pe procedeul Spheripol, va intra în funcțiune în anul 1989 și va necesita o investiție de 5 mrd. pesetas.

Informations Chimie, nr. 286, 1987, p. 116.

L.B.

Societatea americană Reynalds a anunțat intenția sa de a construi rapid o uzină pentru producerea aluminiului-litiu. Uzina va intra în funcțiune în acest an și aliajul ușor obținute se va utiliza în industria aeronautică.

Informations Chimie, nr. 286, 1987, p. 118.

L.B.

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Efecte de compensare la parametrii de activare pentru disocierea omolitică a legăturilor metal tranziţional — alchil. Recent, autorul a descris o metodă pentru determinarea energiilor de disociere a legăturii metal tranziţional — alchil (D_{M-R}), bazată pe determinarea entalpiilor de activare pentru reacţia de disociere a legăturilor. Metoda a fost apoi aplicată de autor şi alţi cercetători şi a devenit una din cele mai uzuale metode pentru determinarea energiilor de disociere a legăturilor metal tranziţional — alchil în soluţie. A fost interesantă, apoi, elucidarea factorilor care influenţează aceste energii de legătură şi care ar contribui la slăbirea şi disocierea legăturii cobalt-carbon, indusă de enzimă, în coenzima B_{12}. În acest scop au fost determinate energiile de disociere a legăturii Co—C dintr-un număr mare de compuşi de organocobalt (III) octaedrici, R—Co (Chel) B, în care s-au variat sistematic grupa alchil (R), ligandul ecuatorial tetradentat (Chel) şi ligandul transaxial (B). S-a constatat că tendinţele de creştere a entalpiilor de activare pentru disocierea omolitică a legăturilor cobalt—carbon sînt însoţite de tendinţele, parţial compensate, de creştere a entropiilor pozitive de activare. Ca explicaţie, se sugerează că, odată cu creşterea endotermicităţii procesului de disociere a legăturii, starea de tranziţie devine mai „similară unui produs". Este limpede că la slăbirea legăturilor contribuie factorii atît entropici, cît şi entalpici.

HALPERN, J., Bull. Chem. Soc. Jpn., **61**, nr. 1, ian. 1988, p. 13—15.

E.B.

Determinarea constantei de legătură a Cu(II) cu răşini chelate Dowex A-1. Este prezentată o metodă simplă pentru determinarea capacităţii de schimb ionic şi a constantelor de echilibru pentru sisteme de răşini chelate cu ioni metalici. Această metodă se bazează pe măsurători simultane de *p*M şi *p*H, pe un domeniu larg de *p*H, utilizînd electrozi ion-selectivi. S-a determinat o valoare de 10,0 ± 0,2 pentru logaritmul constantei de stabilitate 1:1 la cupru (II) cu Dowex A-1($Cu^{2+} + R^{2-} \rightleftharpoons CuR$).

HARJU, L. şi PERUS, H., Finn. Chem. Let., **14**, nr. 5—6, 1987, p. 178—183.

T.S.

Măsurători de viteză ultrasonică la soluţii de DDT în solvenţi organici. DDT este un contaminant foarte toxic al ţesutului uman, alimentelor, apei şi produselor farmaceutice. Pentru reducerea poluării cu DDT prin fotodegradare în solvenţi organici este esenţială cunoaşterea aprofundată a proprietăţilor lor fizice. În acest scop s-au efectuat măsurători de viteze ultrasonice în soluţii de DDT în benzen, 1-butanol şi acetonă, la diferite temperaturi (35—50°C). S-au evaluat următoarele mărimi: compresibilitatea adiabatică, compresibilitatea molală aparentă, lungimea intermoleculară liberă, impedanţa acustică, viteza molală a sunetului, compresibilitatea molală a sunetului şi numărul de solvatare a acestor soluţii. S-a constatat că valorile impedanţei acustice, lungimile intermoleculare libere şi numărul de solvatare descresc cu temperatura, în timp ce ceilalţi parametri calculaţi cresc.

VARMA, R. P., BHATNAGAR, B. B. şi SINGH, A., J. Indian Chem. Soc., **64**, nr. 10, oct. 1987, p. 603—605.

T.S.

Chimiluminiscenţa generată electric. L. Electrochimia şi chimiluminiscenţa generală electric la $Os(Bpi)_3^{2+}$ solubilizat în micele. Autorii au investigat influenţa unor agenţi tensioactivi generatori de micele asupra electrochimiei oxidative a $Os(bpi)_3^{2+}$ şi chimiluminiscenţa generată electric (ECL, Electrogenerated Chemiluminescence), în prezenţă de oxalat, a acestui compus. Drept agenţi tesioactivi s-au folosit dodecilsulfat de sodiu (SDS), Triton X-100 şi bromură de cetiltrimetilamoniu (CTAB) în soluţii apoase, iar drept electrolit — clorură de sodiu, la diferite concentraţii. S-a constatat că variaţia concentraţiei electrolitului afectează interacţiunea dintre $Os(BPI)_3^{2+}$ şi agentul tensioactiv. Interacţiunea este mai puternică cu micele de SDS; la concentraţii de SDS peste concentraţia micelară critică (cmc) şi în absenţă de electrolit, atît răspunsul electrochimic cît şi ECL (în prezenţă de oxalat) au fost suprimate. Adăugarea de NaCl cauzează creşterea atît a curentului anodic cît şi a emisiunii de ECL, deşi nivelele rămîn inferioare celor obţinute în condiţii similare în absenţă de SDS. Interacţiunea între $Os(bpi)_3^{2+}$ şi micele de CTAB este mai slabă, din cauza unor efecte electrostatice. Cu micele de Triton X-100 nu s-a constatat interacţiune.

OUYANG, J. şi BARD, A. J., Bull. Chem. Soc. Jpn., **61**, nr. 1, ian. 1988, p. 17—24.

E.B.

Utilizarea „inteligenţei artificiale" în chimie. IV. Simularea la computer a relaţiilor structură — proprietate. Se propun procedeele descriptorilor de structură chimică pentru studiile de structură-activitate. Aceşti descriptori se bazează pe setul de proprietăţi distribuite într-un spaţiu topologic (graf molecular). Predomină percepţii de descriptori empirici sau de descriptori de autocorelare privind proprietăţile fizice ale atomilor, de exemplu de electronegativităţi, polarizări sau volume de grupe chimice. Alegerea între aceste metode diferite este determinată de tipul de interacţiuni ale compusului chimic cu receptorul. Prin intermediul tehnicilor de recunoaştere a desenelor se poate face o clasificare a moleculelor pe baza trăsăturilor de activitate. Se obţin rezultate destul de neclare, cu o probabilitate de numai 75—95%.

ADLER, B., DOBERS, S., EITNER, B., FELGNER, L., MERTSCHING, G. şi SORKAU, E., Z. Chem., **28**, nr. 2, febr. 1988, p. 51—57.

A.W.

Hidrogenarea stereoselectivă a 2-*terţ*-butilfenolului la *cis*-2-*terţ*-utilciclohexanol. *I. Compoziţia de echilibru a sitemului 2-terţ-butilfenol/2-terţ-butilciclohexanonă/cis- şi trans-2-terţ-butilciclohexanol şi hidrogen.* Echilibrul termodinamic al sistemului 2-*terţ*-butilfenol/2-*terţ*-butilciclohexanonă/*cis* şi *trans*-2-terţ-butilciclohexanol şi hidrogen este caracterizat printr-o stabilitate neaşteptat de mică a alcoolului în forma *trans*. Deşi se poate utiliza metoda cu incremente a lui Van Krevelen şi Chermin pentru a evalua proprietăţile termodinamice ale 2-*terţ*-butilfenolului, 2-*terţ*-butilciclohexanonei şi *cis*-2-*terţ*-butilciclohexanolului, stabilitatea *trans*-2-*terţ*-butilciclohexanolului este mult supraestimată. Din calculele cu incremente, ar fi de aşteptat o fracţiune de izomer *trans* de peste 90% în compoziţia de echilibru, iar izomerizarea de la configuraţia *cis* la cea *trans* ar trebui să fie uşor exotermă. Compoziţiile de echilibru au fost determinate într-un interval larg de temperaturi şi de presiuni ale hidrogenului. Aceste experimente au arătat că izomerul *cis* este produsul predominant în sistemul real (peste 50%) şi că izomerizarea în alcool *trans* este endotermă (+ 3 kJ/mol).

II. Cinetica hidrogenării în fază lichidă a 2-terţ-butilfenolului pe catalizatori de nichel, cobalt şi metale nobile. Cinetica hidrogenării stereoselective în fază lichidă a 2-*terţ*-butilfenolului la *cis*- şi *trans*-2-*terţ*-butilciclohexanol a fost studiată pe catalizatori de Ni, Co şi Ru în domeniul presiunilor de hidrogen de 10—100 bar şi la temperaturi de pînă la 200°C. Diagramele timp-conversie prezintă existenţa unor reacţii consecutive competitive, cu o selectivitate dependentă de presiune a 2-*terţ*-butilciclohexanonei intermediare. La temperaturi de sub 200°C, cu creşterea presiunii de H_2, se formează o fracţiune crescîndă de 2-*terţ*-butilciclohexanol, se pare că direct din fenol, cu omiterea treptei de cetonă (reacţie şuntată). Se prezintă un model tip Lagmuir-Hinshelwood bazat pe adsorbţia de neechilibru a cetonei. Selectivitatea de cetonă dependentă de temperatură, gradul de hidrogenare şuntată şi cinetica de stabilire a echilibrului izomeric pentru 2-*terţ*-butilciclohexanol se pot descrie cantitativ. Cum modelul include restricţiile termodinamice ale sistemului de reacţie, el poate fi folosit şi în condiţii reversibile. Majoritatea trăsăturilor caracteristice ale hidrogenării catalitice a alchilfenolilor pe un mare număr de catalizatori (Ni, Co şi metale nobile) sînt reprezentate prin acest model fundamental.

KUT, O. M., DÄTWYLER, U. R. şi GUT, W., Ind. Eng. Chem. Res., 27, nr. 2, febr. 1988, (1), p. 215—218; (2) 219—225.

A.W.

Cinetica transformării complecşilor cloranilici cu tranfer de sarcină prin interacţiuni cu donori aciclici. Este prezentat un studiu spectroscopic şi cinetic asupra interacţiunii complecşilor cu transfer de sarcină cu 3 amine secundare: piperidină, piperazină şi morfolină, care conduce la formarea unor produse de substituţie. Pe baza rezultatelor este propus un mecanism plauzibil pentru complecşi externi sau interni ca intermediari, conversia complexului extern la intern fiind etapa determinantă de viteză.

MURALIKRISHNA, U., SESHASANY, Y.V.S.K. şi KRISHNAMURTHY, M., J. Indian Chem. Soc., **64**, nr. 11, noiem. 1987, p. 665—667.

T.S.

Descompunerea termică a metanului: o schemă cinetică mecanistică. La problemele uzuale legate de un reactor chimic, etapa de bază o reprezintă modelarea reacţiei, adică schema cineticii, expresiile vitezelor de reacţii şi constantele cinetice corespunzătoare. Se ştie că la descompunerea metanului, reacţiile se desfăşoară prin procese radicalice. Progresele înregistrate în tehnicile experimentale şi în cinetica termochimică, prevăzînd o abundenţă de date termochimice şi cinetice, au permis dezvoltarea unor mecanisme de reacţii a priori rezonabile. Cu toate acestea, complexitatea sistemelor de reacţii, cuprinzînd un număr imens de specii şi reacţii, poate împiedica soluţionarea reală a problemei. Autorii au dezvoltat un mecanism pentru descompunerea termică a metanului, folosind experienţele existente, programele auxiliare cunoscute şi schema cinetică mai generală conţinută în programul SPYRO. Schema pentru cinetica radicalică are scopul de a prezice şi investiga comportarea la descompunere termică a metanului cu vapori de apă şi hidrogen, la temperaturi foarte ridicate (1200—2000 K). Schema cinetică mecanistică, alcătuită a priori, este bazată pe mai mult de 500 reacţii elementare. Din cauza condiţiilor de temperaturi foarte ridicate, au trebuit să fie luate în considerare noi specii radicalice şi moleculare şi adoptate tehnici de integrare pentru rezolvarea ecuaţiilor de balanţă rezultate. Diferitele date din literatură cu privire la descompunerea metanului pur, a amestecurilor argon—metan, hidrogen—metan şi vapori de apă—hidrogen—metan au fost comparate cu rezultatele indicate de autori, reieşind o bună concordanţă între rezultatele prezise şi cele experimentale, într-un larg domeniu de condiţii.

RANZI, E., DENTE, M., COSTA, A. şi BRUZZI, V., Ing. Chim. Ital. **24**, (Suplim. la Chim. Ind., 70), nr. 1—2, ian.-febr. 1988, p. 2—8.

E.B.

CHIMIE FIZICĂ (CINETICĂ)

Studii în tub cu şocuri al oxidării acetilenei în amestecuri bogate în carburant. Cinetica oxidării acetilenei la temperaturi peste 1000 K a fost cercetată de diverşi autori în unde de şoc şi flăcări. Progresul oxidării a fost monotorizat prin diverse tehnici de măsurare şi rezultatele obţinute au format subiectul unor discuţii privind mecanismul de reacţie. Toate rezultatele experimentării privind oxidarea acetilenei se refereau la amestecuri sărace în carburant. Rolul etapei de piroliză în oxidare a fost mic în asemenea experimente. Autorii prezentului articol au studiat oxidarea acetilenei în amestecuri bogate în carburant, în domeniul de temperaturi 1600—2500 K, cu ajutorul tehnicii tubului cu şocuri şi au măsurat concentraţia acetilenei cu ajutorul spectroscopiei de absorbţie în UV la 216 nm. Profilul de absorbţie atribuit atît unei creşteri cît şi unei descreşteri a concentraţiei de acetilenă a fost modelat cu un mecanism de reacţie cuprinzînd 38 de reacţii elementare. Toate constantele de reacţie folosite au fost obţinute din literatura existentă. Progresul oxidării s-a dovedit a fi mult influenţat de etapa de piroliză a oxidării acetilenei.

KOIKE, T. şi MORINAGA, K., Bull. Chem. Soc. Japn., **60**, nr. 12, dec. 1987, p. 4229—4223.

E.B.

Reactor de laborator pentru cercetarea reacţiilor catalizate de schimbători de ioni. Se descrie construcţia şi modul de funcţionare a unui reactor de laborator din sticlă propus pentru a fi utilizat în cercetarea reacţiilor catalizate cu schimbători de ioni. Acest reactor permite conducerea cercetărilor cu cantităţi mici de catalizator sub formă de strat staţionar. În timpul măsurătorilor pot fi observate modificările gradului de gonflare şi de colorare a catalizatorului ca şi îndepărtarea impurităţilor prin spălare. Construcţia reactorului permite înlocuirea stratului de catalizator, ceea ce înlesneşte efectuarea probelor comparative cu diferiţi catalizatori proaspeţi sau luaţi din reactoare industriale în funcţiune, ca şi probelor pentru determinare rapidă a efectului de spălare sau regenerare a catalizatorului. Se dă schema de montare a reactorului şi instalaţiilor anexă uşor de realizat în condiţii de laborator.

TERELAK, K., Przem. Chem., **66**, nr. 9, sept. 1987, pag. 437—438.

T.A.

Influenţa sulfului asupra activităţii şi selectivităţii catalizatorilor de reformare la conversia metilciclopentanului. Conversia metilciclopentanului (MCP) este o reacţie de testare pentru caracterizarea proprietăţilor unor catalizatori de reformare. Se consideră că această reacţie se desfăşoară catalizată bifuncţional: pe metal (platină), MCP este dehidrogenat la metilciclopentenă; pe centrele acide, are loc izomerizarea la ciclohexen; pe centrele de metal, se produce dehidrogenarea la benzen. Alchilciclopentanii sînt componente esenţiale ale produselor care trebuie reformate şi dehidroizomerizarea lor la compuşi aromatici este o premisă pentru calitatea superioară a reformatelor. Mai trebuie avut în vedere că alchilciclopentanii sînt generatori potenţiali pentru formarea cocsului în produsele de reformare. Autorii au studiat conversia metilciclopentanului la presiunea atmosferică folosind trei tipuri de catalizatori: Pt/Al_2O_3, $Pt-Re/Al_2O_3$ şi $Pt-Re-Cr/Al_2O_3$, cu circa 1% Cl. Raportul molar H_2/MCP a fost 5,5. Sulfurarea a fost făcută cu dimetildisulfură, în proporţie de 0,2% S faţă de masa catalizatorului. S-a constatat că cu un pretratament cu sulf se realizează mari conversii, randamente în hidrocarburi aromatice şi în hidrogen, dar şi în ciclene, deci formare de mari cantităţi de cocs. Sulful, în condiţiile unei autootrăviri, stabilizează funcţia de hidrogenare/dehidrogenare. După reactivare cu CCl_4 se constată o creştere apreciabilă la conversie şi la randamente în hidrocarburi aromatice, chiar la formarea unei cantităţi reduse de cocs; un dezavantaj este însă tendinţa la scindare a legăturilor. Din compararea rezultatelor se deduce că cea mai avantajoasă este presulfurarea la un nivel relativ ridicat de clor în catalizator. Comportarea catalitică a probelor sulfurate se explică printr-o redusă autootrăvire a suprafeţei metalice şi legat de aceasta, o activitate mai stabilă la dehidrogenare.

WILDE, M., STOLZ, TH., FELDHAUS, R. şi ANDERS, K., Chem. Tech. (Leipzig), **40**, nr. 4, apr. 1988, p. 166—169.

E.B.

Oligomerizarea butenei pe mordenit schimbat ionic. S-a studiat efectul variaţiei temperaturii de calcinare şi al nivelului de schimb $Na^+-NH_4^+$ în mordenit sintetic asupra oligomerizării butenelor la 51 atm şi 473 K. Conversia pe NH_4NaM nu a crescut semnificativ peste un conţinut de ion de amoniu de aproximativ 50%. Selectivitatea nu a fost dependentă de procentul de schimb. Activitatea cea mai ridicată a fost constatată după o calcinare la 673—773 K. La o temperatură de calcinare de 873 K, nivelele de conversie ale tuturor catalizatorilor au scăzut sensibil. Datele obţinute sugerează, că factori sterici joacă un rol mai mare decît efectul creşterii acidităţii la oligomerizarea butenei pe mordenit.

KOJIMA, M., RAUTENBACH, M. W. şi O'CONNOR, C. T., Ind. Eng. Chem. Res., **27**, nr. 2, febr. 1988, p. 248—252.

A.W.

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea substanţelor active în aditivii pe bază de sulfonaţi ai metalelor alcalino-pământoase. S-a elaborat o metodă combinată de determinare a sulfonaţilor metalelor alcalino-pământoase greu solubili — substanţe active în aditivi la uleiuri lubrifiante —, care constă din transformarea acestora în săruri de sodiu prin hidroliză cu acid clorhidric şi neutralizarea acidului sulfonic pus în libertate, urmată de titrare după o metodică specială, cu precipitarea anionului sulfonic în mediu de eter sub formă de compus al *p*-toluidinei; acest compus se titrează cu alcalii în prezenţa indicatorului roşu

de *o*-crezol. Metoda se caracterizează prin precizie ridicată, reproductibilitate bună şi timp scurt de efectuare a analizei.

ALEXANDROV, V., ANTONOV, C., HINKOVA, M., IVANOV, S., MARINOVA, M. şi GHETOVA, C., Himia i Industria (Sofia), 60, nr. 2, febr. 1988, p. 54—56.

T.A.

Analiza amestecului de reacţie la fabricarea triarilfosfaţilor. Pentru analiza amestecului de reacţie format la obţinerea triarilfosfaţilor din oxiclorură de fosfor şi fenoli, s-a aplicat metoda cromatografică de gaze. Produsele clorurate prezente în amestec — monoarildiclor — şi diarilclorfosfaţii şi $POCl_3$ — provoacă erori mărite şi nereproductibilitatea rezultatelor analizei cantitative. Pentru a elimina sursa de erori, metoda s-a modificat, în sensul că probele din amestecul de reacţie luate pe parcurs s-au tratat la temperatura de 80°C cu 2-etilhexanol avînd loc transformarea produselor clorurate menţionate în arilalchilfosfaţi micşti, respectiv în trietilhexilfosfat, care se determină cromatografic, în mod reproductibil. Reacţiile paralele ale fenolilor prezenţi în amestec cu produsele clorurate pot fi neglijate deoarece 2-etilhexanolul se foloseşte în mare exces, iar vitezele reacţiilor menţionate au ordine de mărime diferite. Metoda poate fi folosită în lucrările de cercetare, de exemplu pentru studiul cineticii reacţiei de sinteza triarilfosfaţilor, ca şi pentru controlul fabricaţiei.

MAGURA, M., ZEMANOVA, E. şi VOJTKO, J., Chem. Prům., 38, nr. 1, ian. 1988, p. 31—33.

T.A.

Determinarea aminelor alifatice primare în apă cu ajutorul cromatografiei de lichide de înaltă performanţă. Este descrisă o metodă analitică uşoară şi rapidă pentru analiza unor concentraţii mici de amine în apă. Au fost testate patru amine: 1,5-diaminopentan, hexilamină, octilamină şi octadecilamină, la patru diluţii diferite. Probe din soluţiile respective au fost tratate cu cloroform, iar extractele au fost purificate prin trecere peste cartuşe de silice Sep-Pak, pentru îndepărtarea cloroformului. Recuperarea aminelor din Sep-Pak s-a făcut prin eluţie cu metanol. Eluatele metanolice au fost apoi supuse analizei prin cromatografia de lichide de înaltă performanţă, cu implicarea tehnicii de cuplare ionică pe coloană, în faza inversă. Identificarea aminei s-a efectuat cu un detector în UV la 214 nm. Se dau limitele de identificare, precizia analitică şi datele de calibrare ale aminelor investigate. Rezultă că metoda propusă, sensibilă şi uşor de efectuat, poate fi aplicată la analize de rutină pentru un mare număr de probe de apă care conţin amine.

DI, CINTIO, R., Chim. Ind. (Milano), 70, nr. 1—2, ian.-febr. 1988, p. 76—77.

E.B.

Analiza fracţiunilor de hidrocarburi aromatice prin metoda cromatografiei de gaze. S-au pus la punct metode de analiză cromatografică de gaze a diferitelor fracţiuni de hidrocarburi aromatice, metode ce pot fi utilizate în cercetarea tehnologică şi urmărirea producţiei. Astfel, s-au analizat fracţiuni ale benzenului brut, uleiuri uşoare, concentrate antracenice şi uleiuri cocsochimice grele, produse de piroliză a benzinelor şi amestecul rezultat la alchilarea benzenului cu etilenă. S-a acordat o atenţie deosebită identificării şi determinării combinaţiilor sulfului în produsele menţionate, stabilind astfel prezenţa sulfurii de carbon, tiofenului, 2-metil-,3-metil- şi dimetiltiofenului, etiltetrahidrotiofenului şi tetrahidrotiofenului, ultimul fiind principala impuritate cu sulf din etilbenzenul tehnic.

MUSZYNSKI, J., Przem. Chem., 66, nr. 9, sept. 1987, pag. 427—430.

T.A.

Metodă de dozare a ^{90}Sr în ape de suprafaţă. S-a pus la punct o metodă nouă de dozare a ^{90}Sr dizolvat în ape de suprafaţă. Această metodă se bazează pe precipitarea Sr cu 8-hidroxichinolină, la *p*H 11,3 şi măsurarea particulelor β cu energii peste 150 keV. Limita de detecţie ce s-a putut obţine a fost de 0,5 mBq/l şi randamentul global de separare de 28%. Factorii de decontaminare pentru alţi emiţători β sînt superiori lui 10 000. Noua metodă este mai eficientă şi mai sigură decît tehnicile convenţionale.

HADDAD, E. şi ZIKOVSKY, L., Can. J. Chem., 66, nr. 1, ian. 1988, p. 174—177.

T.S.

CHIMIE ANORGANICĂ

Descompunerea termică a ciclo-hexafostatului de amoniu, $(NH_4)_6P_6O_{18}$, $1,5H_2O$ şi ciclo-tetrafosfatului de amoniu, $(NH_4)_4P_4O_{12}$. A fost preparat **ciclo**-hexafosfatul de amoniu hidratat, care apoi a fost supus unei încălziri în cuptor electric. Ca atmosfere au fost folosiţi un curent de aer umed, de aer uscat şi de amoniac gazos uscat. Caracterizarea produselor s-a făcut cu metoda analizei cu raze X şi metoda de cromatografie de lichide de înaltă performanţă cuplată cu analiza prin injecţie în flux (HPLC-FIA). De asemenea a fost efectuată descompunerea termică a tetrafosfatului de amoniu. În ambele cazuri s-a constatat formarea unor polifosfaţi de amoniu analogi, consideraţi rezultaţi prin polimerizarea unor radicali de fosfaţi mai slab condensaţi, generaţi prin scindarea anionilor ciclici din **ciclo**-fosfaţi. Radicalii se combină cu moleculele de apă din atmosferă, inhibîndu-se astfel polimerizarea radicalică. Ca urmare, în comparaţie cu situaţia în atmosferă uscată, în atmosferă umedă, cantitatea de polifosfaţi este mai mică, în timp ce cantitatea de oligofosfaţi este mai mare. În curent de amoniac gazos, P_{4m} este foarte stabil în domeniul de temperaturi 150—244°C. Eliberarea de amoniac din proba iniţială de P_{4m} se consideră a fi o „piedică" pentru scindarea anionilor de P_{4m}, însoţită de eliberare de căldură la circa 230°C.

TAKENAKA, A., MOTOOKA, I. şi NARIAI, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., 60, nr. 12, dec. 1987, p. 4 299—4 303.

E.P.

Gradul de dispersie şi morfologia hidroxizilor de aluminiu obţinuţi prin metoda precipitării continue. Folosind metoda microscopiei electronice s-a caracterizat gradul de dispersie şi morfologia probelor de hidroxid de aluminiu preparate prin precipitare continuă din aluminiul de sodiu şi acid azotic. Modificînd condiţiile de precipitare, şi anume temperatura în intervalul 30—80°C şi *p*H între 6 şi 9, se obţin produse cu proporţii diferite ale fazelor amorfe, de pseudoboemită şi de bayerită, avînd un grad de dispersie variat. Fragmentul structural de bază al produselor rezultate constă din particule amorfe cu dimensiuni de 3—9 nm. Cristalele de pseudoboemită au dimensiuni similare sau se condensează sub formă de lamele de tip mozaic de grosime 3—9 nm.

IVANOV, I., PAVLOV, R., VLAEV, L. şi DAMIANOV, D., Himia i Industria (Sofia), 60, nr. 1, ian. 1988, p. 23—25.

T.A.

Soluţii de sticlă solubilă de sodiu — Structură, proprietăţi şi probleme. Autorii oferă o trecere în revistă a rezultatelor recente ale metodelor de RMN cu ^{29}Si, cromatografice, cu molibdat şi cu adsorbţie de coloranţi privind structura şi caracterizarea sticlei solubile de sodiu (soluţii de silicat de sodiu) cu raportul molar $SiO_2/Na_2O = 3-3,5$. În articol se descrie influenţa raportului molar, a concentraţiei de SiO_2, a gradului de condensare, a impurităţilor şi a tratamentului termic asupra structurii, respectiv asupra proprietăţilor soluţiilor de sticlă solubilă (NaWG). Rezultatele arată că structura complicată a soluţiilor de NaWG şi influenţabilitatea lor prin temperatură, impurităţi, raport molar şi concentraţie de SiO_2, precum şi lipsa unor metode corespunzătoare constituie motive pentru caracterizarea în prezent insuficientă a soluţiilor de NaWG. Se arată în articol că este posibilă o caracterizare mai completă, în special cu privire la istoricul termic al soluţiilor de NaWG, prin combinarea metodei de molibdat cu metoda prin adsorbţie de coloranţi. Există indicii asupra existenţei unei stări de echilibru termic, care este influenţată nu numai de distribuţia anionului silicat, dar şi de echilibrul de asociaţie determinat de concentraţia şi starea de distribuţie a impurităţilor.

HOEBBEL, D. şi EBERT, R., Z. Chem., 28, nr. 2, febr. 1988, p. 41—51.

A.W.

Studiul preparării unor materiale supraconductoare de temperatură ridicată pe bază de $YBa_2Cu_3O_{7-y}$. Proprietăţile electrice şi magnetice ale materialelor supraconducătoare pe bază de $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ depind în mare măsură de modul de preparare a acestora. S-au determinat temperaturile critice ale materialelor preparate, în comparaţie cu probe similare cunoscute, se dau grafice de rezistenţă electrică a produselor.

în funcţie de temperatură şi durata de calcinare. Cu ajutorul microscopului electronic s-au obţinut imagini ale suprafeţelor unor secţiuni de material înainte de calcinare, cînd încă nu prezintă proprietăţi de supraconductibilitate la temperaturi ridicate, şi după calcinare şi apariţia acestor proprietăţi. S-au studiat condiţiile de preparare a $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ policristalin sinterizat şi a unor materiale similare şi s-au tabelat presiunea, temperatura, timpul de calcinare şi parametrii de răcire în cursul obţinerii materialelor supraconducătoare. Se indică parametrii de preparare care duc în mod reproductibil la obţinerea unui material care manifestă proprietăţi de supraconductibilitate cu temperatură critică de 90—93 K.

SMRCKOVA, O., SYKOROVA, D., HAJEK, B., DOMINEC, J. JUREK, K., SMRCKA, L., STEHNO, J. şi SAFRATA, S., Chem. Prům., 37, nr. 12, dec. 1987, p. 637—640.

T.A.

CHIMIE ORGANICĂ

Reacţia en şi utilizarea ei la substanţe grase nesaturate. Reacţia en este adiţia indirectă cu substituţie a unui compus cu legătură dublă (enofil) la o alchenă posedînd un atom de hidrogen alilic. Se dă o trecere în revistă a reacţiilor en intermoleculare, a cineticii lor, a regioselectivităţii şi stereoselectivităţii lor, cît şi a aplicării catalizei cu acizi Lewis pentru acest gen de reacţii. Se discută utilizarea reacţiei en la substanţe grase nesaturate.

METZGER, J. O. şi LEISINGER, K. F., Fat Sci. Technol., **90**, nr. 1, ian. 1988, p. 1—5.

A.W.

Sinteza rapidă a compuşilor organici în cuptoare cu microunde. În această lucrare se demonstrează că, sinteza compuşilor organici în cuptoare cu microunde poate decurge cu viteze de 1240 mai mari decît prin tehnici convenţionale de reflux. Se arată că toate moleculele polare absorb rapid energia microundelor şi că vitezele de absorbţie de energie variază cu constanta dielectrică. Metoda microundelor nu provoacă nici o creştere substanţială de viteză de reacţie, implicînd molecule polare, în solvenţi nepolari. De asemenea, omogenitatea mediului de reacţie nu influenţează creşterea vitezei de reacţie. Creşterea vitezei de reacţie este produsă, în principal, de supraîncălzirea rapidă a solventului.

GEDVE, R. N., SMITH, F. E. şi WESTAWAY, K. C., Can. J. Chem., **66**, nr. 1, ian. 1988, p. 17—26.

T.S.

Izomerizarea hidrocarburilor parafinice la temperatură scăzută. S-a studiat reacţia de izomerizare a *n*-pentanului şi *n*-hexanului la temperatură scăzută (100—150°C) şi la o presiune totală de 20 bar pe catalizator de platină pe suport de oxid de aluminiu modificat prin clorurare. S-a constatat că, în contrast cu procesul la temperatură înaltă pe catalizator tip IP-62, cantitatea de izomeri poate fi semnificativ crescută şi rezultatele obţinute se apropie de datele BP şi UOP. Procesul este economic şi se poate obţine o creştere considerabilă a capacităţii. Cifra octanică a amestecului de produs este mai mare cu 5—10 unităţi decît cea obţinută prin procese clasice.

HANCSOK, J., GARDOS, G. şi PERGER, J., Hung. J. Ind., Chem **15**, nr. 3, 1987, p. 309—316.

T.S.

Inserţia legăturilor multiple carbon-heteroatom în bis (η^5-ciclopentadienil) titanaciclobutene. Titanaciclobutenele intercalează cu uşurinţă cetone, aldehide şi nitrili conducînd la complecşi organometalici. La titanaciclobutene care au un fenil grupat la poziţia α, reacţiile decurg cu randamente bune, pe cînd la cele care au substituenţi alchil la poziţia α, rezultă produse nestabile. Reacţia este generală pentru multe cetone şi foarte selectivă pentru cetone şi aldehide peste esteri. Aldehidele conduc la două produse: un izomer legat Ti-O, precum şi un izomer legat Ti-C, distribuţia produselor fiind potrivită cu grupa carbonil legată π la starea de tranziţie determinantă de viteză. Inserţia de nitrili formează produse analoge, însă ele sînt mai puţin stabile decît produsele provenite de la cetone. Se consideră că oxigenul carbonilic din aldehide şi cetone coordinează la titaniul central într-o etapă de preechilibru, înainte de extinderea inelului la metaloxaciclohexene rezultate.

MEINHART, J. D. şi GRUBBS, R. H., Bull. Chem. Soc. Jpn., **61**, nr. 1, ian. 1988, p. 171—180.

E.B.

Reactivitatea unor specii hipervalente. Reacţiile unor complecşi anionici de siliciu penta-coordinat faţă de nucleofili. Au fost efectuate numeroase studii chimice fundamentale cu privire la complecşi de siliciu hexa- şi penta-coordinat, însă puţină atenţie a fost atribuită comportării chimice a acestor specii. În articol este descrisă reactivitatea faţă de nucleofili a unor complecşi anionici de siliciu penta-coordinat ai catechinei, $[RSi(O_2C_6H_{4-o})_2]Na^+$. Astfel, din reacţia acestor complecşi cu hidruri de metale rezultă organosilani, $RSiH_3$. Cu reactivi Grignard, R'MgX, şi reactivi organolitici, R'Li, reacţia decurge diferit, funcţie de raportul complex/compus organometalic, şi anume: adăugarea a 1 sau 2 echivalenţi de reactiv organometalic, R'MgX sau R'Li, conduce preponderent la formarea a două legături Si-C, în orice condiţii de reacţie (solvent, temperatură, natura compusului organometalic), prima substituţie fiind etapa determinantă de viteză; reacţia a 2 echivalenţi molari de reactiv organometalic, urmată de reducere cu hidrură de litiu şi aluminiu dă preponderent organosilani de tipul RR'_2SiH; reacţia a 3 echivalenţi molari de reactiv organolitic conduce numai la silani tetrasubstituiţi, $RSiR'_3$, în timp ce reacţia cu 3 echivalenţi molari de reactiv Grignard, urmată de reducere cu hidrură de litiu şi aluminiu, dă un amestec de RR'_2SiH şi $RSiR'_3$. Din punct de vedere mecanistic, produsele obţinute sînt rezultatul reacţiei dintre un reactiv nucleofil cu o specie încărcată negativ.

BOUDIN, A., CERVEAU, G., CHUITT, C., CORRIU, R.J.P. şi REYE, C., Bull. Chem. Soc. Jpn., **61**, nr. 1, ian. 1988, p. 101—106.

E.B.

Anomerizarea metil D-glucofuranozidelor în soluţii metanolice acide. Anomerizarea alchilglucozidelor în soluţii alcoolice acide este una din reacţiile clasice din chimia hidrocarburilor, cunoscută datorită recentelor investigaţii ale lui Fischer. Totuşi, multe din detaliile de mecanism sînt încă obscure. Lucrarea prezintă un studiu asupra anomerizării metil D-glucofuranozidelor în soluţii acide de metanol. S-a observat că, spre deosebire de anomerizarea glucopiranozidelor, anomerizarea metil-D-glucofuranozidelor în soluţii acide de metanol este însoţită de formarea dimetilacetalului D-glucozei. S-a discutat rolul posibil al acestui compus ca intermediar la reacţia de anomerizare.

KACZMAREK, J., SZAFRANEK, J., WILKIE, K.C.B. şi LÖNNBERG, H., Finn. Chem. Let., **14**, nr. 5—6, 1987, p. 171—177.

T.S.

Biciclizarea compuşilor azo- în prezenţa ionilor de halogenuri. Oxidarea anodică a lactamelor ciclice cu 8—10 atomi (C_7 la C_9), în prezenţa ionilor de halogenuri, a condus la obţinerea unor compuşi biciclici cu randamente foarte bune. În aceleaşi condiţii, lactamele cu inele mai mici nu formează produse biciclice, iar cele cu cicluri mai mari reacţionează cu randamente mai slabe. Încercările de a cicliza amide neciclice sau de a provoca biciclizarea cicloheptil-şi ciclooctil-acetamidelor s-a soldat cu rezultate slabe.

ELOFSON, R. M., GADALLAH, F. F. şi LAIDLER, J. K., Can. J. Chem., **65**, nr. 12, dec. 1987, p. 2 770—2773.

T.S.

Studiul interacţiunilor ciclodextrină-agenţi tensioactivi prin măsurători de conductanţă. S-au utilizat măsurători de conductanţă pentru identificarea şi obţinerea constantelor de asociere pentru complecşii formaţi între ciclodextrine (CD) şi agenţi tensioactivi, în principal între α-CD, dodecilsulfat de sodiu (DSS) şi bromură de tetradeciltrimetilamoniu. Cu agenţii tensioactivi anionici şi cationici, α-CD formează predominant complecşi 2:1, iar β-CD şi γ-CD complecşi 1:1. γ-CD formează cu agenţii tensioactivi legături mai slabe decît α- şi β-CD.

PALEPU, R. şi REINSBOROUGH, V. C., Can. J. Chem., **66**, nr. 2, febr. 1988, p. 325—328.

T.S.

Sinteze de acizi şi esteri pirazincarboxilici N-oxizi: o metodă originală şi selectivă din precursori alifatici. Mono-N-oxizii de pirazine substituite au importanţă ca principii farmaceutice active. La compuşii substituiţi simetric la nucleul aromatic, prepararea N-oxizilor se face cu uşurinţă, prin oxidare, cu metodele obişnuite. La compuşii substituiţi asimetric, intervin dificultăţi, obţinîndu-se în general amestecuri de mono- şi di-N-oxizi posibili. Autorii au cercetat noi metode capabile să dea direct şi cu mare selectivitate unul singur din izomerii posibili. Rezultatele obţinute prin intermediul unei noi reacţii de ciclizare a unor precursori alifatici au dovedit buna adaptabilitate a metodei propuse la sinteza acidului 5-metil-2-pirazinoico-4-oxid, un medicament hipolipemizant, recent comercializat. Metoda poate fi aplicată şi la alţi compuşi similari.

AGNES, G., FELICIOLI, M. J., RIBALDONE, G. şi SANTINI, C., Chim. Ind. (Milano), **70**, nr. 1—2, ian.-febr. 1988, p. 70—71.

E.B.

Influenţa sistemului $CuSO_4$/pirogalol asupra descompunerii monopersulfatului de potasiu şi polimerizării acrilonitrilului în soluţie. S-a studiat influenţa catalitică a diferitelor săruri de Cu(II) şi sisteme Cu(II)/fenoli asupra descompunerii monopersulfatului de potasiu şi polimerizarea vinilică a acrilonitrilului, în mediu apos. Pe baza datelor comparative de viteză, sistemul $CuSO_4$/pirogalol a fost ales pentru studii detaliate de cinetică a polimerizării acrilonitrilului. Polimerizarea a fost studiată la diferite concentraţii ale reactanţilor, în domeniul de temperatură 35—50°C. S-a stabilit eficienţa catalitică a sistemului Cu(II)/pirogalol asupra descompunerii $KHSO_5$ şi polimerizării acrilonitrilului.

SAHOO, P. K., SAMANTRAY, H. S. şi SAMAL, Rc. N., J. Indian. Chem. Soc., **64**, nr. 9, sept. 1987, p. 547—550.

T.S.

Utilizarea catalizei micelare pentru descompunerea unor produse organofosforice. În vederea accelerării descompunerii unor insecticide organofosforice, şi anume bromofos, diazinon, etion, fonofos, malation, mevinfos, paration, metilparation, fosfamidon şi pirimifos-metil, în mediu apos, s-a încercat utilizarea micelelor agenţilor activi de suprafaţă ca bromura de dodecil-(2-hidroxietil)dimetilamoniu cu concentraţia micelară critică de $3{,}9.10^{-3}$ mol/l, bromura de dodecil-bis(2-hidroxietil)metilamoniu cu de $= 2{,}9.10^{-3}$ mol/l etc., în calitate de catalizatori ai hidrolizei alcaline. În toate cazurile studiate s-a constatat o accelerare marcantă a vitezei de descompunere a substanţelor toxice, perioada de înjumătăţire determinîndu-se cu ajutorul analizei cromatografice de gaze. Rezultatele sînt dependente de caracteristicile produsului organofosforic şi ale agentului tensioactiv.

PETERKA, V. şi CERNA, V., Chem. Prům., **38**, nr. 1, ian. 1988, p. 36—39.

T.A.

Derivaţi de wedelolactonă şi coumestan, ca noi principii antihepatotoxice şi antiflogistice. În vederea studierii relaţiilor dintre structură—activitate s-au sintetizat o serie de derivaţi ai wedelolactonei şi analogilor săi printr-o metodă Wanzlich modificată, prin tratarea derivaţilor de cumarină corespunzători cu un exces de 1,2-dihidroxibenzen şi acetat de sodiu-hexacianoferat de potasiu într-o soluţie de acetonă şi apă. Majoritatea produselor de oxidare şi 1,2-dihidrobenzenul nereacţionat s-au îndepărtat ca produse solubile în apă, după decolorare cu ditionit de sodiu. Astfel, s-au obţinut produsele brute cu randament de 65—80% conţinînd compuşii doriţi în proporţie de 50—80%. Purificarea ulterioară a produsului prin recristalizare sau coloană cromatografică a fost însoţită de degradarea oxidativă care a redus în final randamentul la 20—30%. Produsele secundare nedorite ale wedelolactonei, rezultate oxidativ, s-au îndepărtat prin benzilarea totală a produsului sintetic, urmată de hidrogenarea catalitică a benzileterului. Punctele de topire ale produselor finale s-au situat peste 320°C. Compuşii sintetizaţi s-au caracterizat prin spectrul în ultraviolet, spectrul de rezonanţă magnetică nucleară şi punctele de topire ale derivaţilor lor peracetaţi şi s-au testat din punct de vedere al inhibării citotoxicităţii CCl_4 şi Galc (biologic). Rezultatele obţinute spectral, punctele de topire şi rezultatele testărilor biologice se prezintă tabelar ultimele se reprezintă grafic.

WONG, S. M., ANTUS, S., GOTTSEGEN, A., FESSLER, B., RAO G.S., SONNENBICHLER, J. şi WAGNER, H. Arzneim. Forsch. Drug. Res., **38**, nr. 5, mai, 1988, p. 661—665.

M.M.

Profilul analitic al unui nou agent β blocant cu acţiune diuretică, tienoxolol clorhidrat. În vederea confirmării structurii noului compus, clorhidratul de tienoxolol sau etil-2-{3-1,1-(dimetil)-amino]-2-hidroxipropoxi}-5-[(2-tienilcarbonil), aminobenzoat}-3-[1,1-(dimetil) clorhidratul se efectuează: analiza elementară (pe baza căreia se stabileşte formula moleculară $C_{21}H_{29}$, Cl_1, $N_{1,98}$, $O_{5,06}$ $S_{0,97}$ pentru o formulă teoretică $C_{21}H_{29}ClN_2O_5S$; spectrul de rezonanţă magnetică nucleară (structura elucidată prin semnalele spectrelor ^1H şi ^{13}C); spectrul de masă (ionul molecular nu s-a detectat, ionul bazic a fost m/e = 291, corespunzător pierderii catenei de aminopropanol); spectrul în IR (înregistrat între 1500—1550 nm pentru ciclurile aromate, 1650 nm C = O amida, 1750 nm C = O ester, 3600—2600 nm NH_2, OH, CH); spectrul în UV (două maxime de absorbţie în jurul lungimilor de undă de 241 şi 285 nm corespunzător ciclurilor aromate). De asemenea s-au determinat proprietăţile fizico-chimice: solubilitatea în diferiţi solvenţi prin saturare la 23°C; constanta de ionizare (determinată prin titrimetrie, constatîndu-se un *p*Ka de 9,80±0,1); coeficientul de repartiţie (s-a precizat că tienoxolul este o substanţă moderat lipofilică, log (P) fiind de 0,29±0,01); alte proprietăţi: punctul de topire cu descompunere la 195°C; pe baza acestuia şi a spectrului în IR s-a apreciat că nu prezintă forma polimorfă; stocat într-un mediu cu o umiditate relativ mare, nu a prezentat higroscopicitate; osmolaritatea găsită a fi de 850 mosmol/mol; fiind un amestec racemic s-a dovedit că nu are activitate optică. Analizîndu-se puritatea, s-a constatat că prezintă doi compuşi ca principali agenţi contaminanţi: un izomer de tienoxolol în care tiofenul este substituit în poziţia 3, clorhidrat de etil-2-{3-[(1,1-dimetiletil) amino]-2-hidroxipropoxi}-5-[(3-tienil-carbonil)aminobenzoat şi un produs de degradare prin hidroliza legăturii esterice a esterului 2-{3-[(1,1-dimetiletil) amino-2-hidroxipropoxi} al acidului-5-(2-tienil-carbonil) aminobenzoic. Determinarea cantitativă s-a efectuat prin cromatografie în fază lichidă de înaltă presiune. Studiindu-se stabilitatea noului compus tienoxolol, în diferite condiţii de stocare, s-a constatat că este mult mai sensibil în mediu alcalin, foarte sensibil în mediu acid şi destul de stabil în mediu slab acid şi are o bună stabilitate faţă de căldură.

GUECHOT, C., BERTRAND, A., CRAMAILLE, P. şi TEULON, J. M., Arzneim. Forsch./Drug. Res., **38**, nr. 5, mai 1988, p. 655—660.

M.M.

INGINERIE CHIMICĂ

Soluţia numerică a modelului de curgere serie R prin intermediul transformatelor Laplace. Este propusă o metodă pentru soluţionarea modelului reactoarelor în serie, bazată pe inversarea numerică a transformatei Laplace, pentru cazurile semnalelor funcţie delta şi treaptă. Inversarea este făcută prin determinarea numerică a polilor transformatei Laplace, urmată de aplicarea teoremei restului. Un program FORTRAN IV, dezvoltat pe această bază, asigură o economie considerabilă a timpului CPU pentru integrarea numerică a ecuaţiilor diferenţiale. Acest avantaj devine important cînd problemele de identificare a parametrilor sînt rezolvate prin media curbei.

KOLEV, S. D. şi NIKOLOV, L. N., Hung. J. Ind. Che.m, **15**, nr. 3, 1987. p. 333—339.

T.S.

Design-ul pentru extracţie cu reacţie chimică şi permeaţie prin membrană lichidă. În articol se prezintă stadiul actual al conceptelor de calcul din domeniul extracţiilor cu reacţie eterogene. Sînt prezentate modele care au un caracter semiempiric şi permit o calculare a priori a unor aparate tehnice.

Aceste modele permit, însă, o calculare a posteriori a încercărilor pe scară pilot, contribuind astfel la lămurirea unor fenomene fizice şi chimice care au loc. Ele pot fi un auxiliar preţios pentru Scale-up. Criteriile de design s-au concentrat asupra următoarelor domenii de probleme: cinetica chimică a reacţiei la interfaţă (microcinetică); transferul de masă la picături disperse (macrocinetică); efectele hidraulice în aparate tehnice. În continuarea descrierii, se prezintă influenţarea reciprocă a acestor domenii. Se discută includerea modelelor în modele mixte, cum este modelul dispersiv, respectiv modelul convectiv, la calcularea desfăşurării concentraţiei în coloane cu agitare. Se accentuează importanţa studiilor parametrilor la extracţie şi permeaţie.

BART, H.-J., BAUER, A., LORBACH, D. şi MARR, R., Chem.-Ing.-Tech., **60**, nr. 3 mart. 1988, p. 169—179.

E.B.

Procedee de microfiltrare pentru soluţii de proces şi aplicaţiile lor. Cu mediile de filtrare ale microfiltrării se pot separa particule din domeniul de mărimi de 0,02—10 μm. Limita de separare a microfiltrării se găseşte, deci, între ultrafiltrare şi filtrarea convenţională. Spre deosebire de membranele folosite la ultrafiltrare, membranele pentru microfiltrare sînt de obicei simetrice, adică mărimea porilor este regulată pe toată grosimea membranei. Astăzi se folosesc predominant membrane din folii de polimer, de exemplu acetat de celuloză, poliamidă, polipropilenă, fluorură de polivinil sau politetrafluoretilenă. Microfiltrarea se poate efectua static („dead-end-microfiltration") sau dinamic. La microfiltrarea statică, particulele sînt separate mai ales la suprafaţa membranei (distilare la suprafaţă), ceea ce duce la formarea unui strat de acoperire la suprafaţa exterioară a membranei şi la o rezistenţă hidraulică relativ mare. La procesele hidraulice dinamice, se contraacţionează împotriva formării stratului de acoperire. Între procedeele de microfiltrare dinamică, cel mai răspîndit este filtrarea încrucişată („crossflow microfiltration"), în care peste membrană se revarsă permanent o suspensie. Teste au arătat că în cazul unor sisteme greu filtrabile cu conţinut redus de solide se poate aplica un sistem combinat, care poate lucra static şi dinamic, ceea ce necesită un consum mai redus de energie şi aparatură decît sistemul dinamic. Sînt discutate cîteva exemple tipice de aplicare a „dead-microfiltration" şi crossflow microfiltration".

RIPPERGER, S., Chem.-Ing.-Tech., **60**, nr. 3, mart. 1988, p. 155—161.

E.B.

Conceptul reacţiilor conducătoare. Baza pentru alegerea şi dimensionarea reactorului în instalaţii pentru mai multe produse. Conceptul reacţiilor conducătoare a fost dezvoltat pe exemplul sintezei unor produse intermediare din industria de coloranţi. Din cauza multitudinii de reacţii chimice care se produc în instalaţii pentru mai multe produse în vederea obţinerii de produse chimice de mic tonaj şi ca urmare a altor etaloane de apreciere pentru tehnologii şi produse — în comparaţie cu producţia de mare tonaj — tehnologul de proces trebuie să dezvolte o tehnologie proprie pentru procesul tehnologic. Pentru o prelucrare a tehnologiei de reacţie în instalaţii pentru obţinerea de mai multe produse trebuie avut în vedere: optimizarea randamentului spaţiu-timp; micşorarea consumurilor de materiale; scăderea costurilor de energie; alegerea, respectiv dezvoltarea aparatelor şi stabilirea conducerii procesului (discontinuu, semicontinuu, continuu). Pe lîngă alegerea reactorului, însemnătate trebuie dată conceptului de reacţii conducătoare, sub toate aspectele: tehnologic, economic, situaţie experimentală. Aceste aspecte sînt discutate pe exemplul cianetilării, proces fundamental care constă în reacţia acrilonitrilului cu amine aromatice. Sînt reliefate avantajele conceptului faţă de alte metode de lucru.

SCHMIDT, B. şi SCHMIDT, F., Chem. Tech. (Leipzig), **40**, nr. 3, mart. 1988, p. 149—154.

E.B.

Regenerarea adsorbanţilor sub presiune. S-a cercetat desorbţia amoniacului, sub presiune, din adsorbanţii cărbune activ NORIT RB3 şi site moleculare 13X, într-o instalaţie de concepţie proprie, cu modificarea presiunii iniţiale între 3 şi 25 MPa şi a debitului de gaz la ieşire din coloana de adsorbţie între 5,8 şi 48 dm^3/min. Se prezintă, sub formă de grafice, concentraţia maximă de amoniac în gazele ce ies din coloana de adsorbţie în timpul expandării, în funcţie de cantitatea de amoniac adsorbit / g sorbant şi timpul de desorbţie în funcţie de acelaşi parametru. Desorbţia s-a efectuat imediat după terminarea ciclului de adsorbţie. S-a constatat că, din cei doi adsorbenţi cercetaţi în procedeul de regenerare sub presiune, cărbunele activ NORIT RB3 are proprietăţi tehnologice mai bune, şi anume timpul scurt şi temperatura scăzută de regenerare, concentraţia maximă şi medie de amoniac în gazele ce rezultă la regenerare, ridicate.

HAJDUK, J., Chemik, **40**, nr. 12, dec. 1987, p. 255—256.

T.A.

Transferul de căldură în coloanele cu bule. Au fost efectuate cercetări cu privire la transferul de căldură într-o coloană cu bule industrială, care este o componentă a unei instalaţii pentru lichefierea clorului. Clorul gazos a fost produs electrolitic. Agentul de răcire se găsea într-un spaţiu exterior aparatului cu fasciculul de tuburi. Procesul cercetat s-a desfăşurat în interiorul tuburilor din fascicul. După datele stabilite experimental pentru coeficienţii de transfer de căldură şi după datele cunoscute din literatură, după metoda lui Karst, s-a ajuns la relaţia: $St = 0{,}097\ [(Re,\ Fr,\ Pr^2)^{1/3}]^{0{,}78}$, unde St reprezintă numărul lui Standon; Re — numărul lui Reynolds; Fr — numărul lui Fraude; Pr — numărul lui Prandtl. Se face o comparaţie între diferite relaţii pentru calcularea transferului de căldură în cazul sistemului clor lichid/clor gazos.

PAULI, D., Chem. Tech. (Leipzig), **40**, nr. 4, apr. 1988, p. 157—160.

E.B.

Conţinutul de gaz într-o coloană cu bule cu agitatoare-turbină. În multe tehnologii biologice şi chimice există necesitatea conducerii procesului în sistem gaz—lichid, gazul formînd faza dispersă. Pentru intensificare se pot folosi aparate prevăzute cu agitatoare mecanice, în unele cazuri putîndu-se monta mai multe agitatoare pe acelaşi ax. Asemenea aparate, denumite coloane cu bule cu agitatoare, sînt utilizate pentru mărirea timpului de şedere a gazului în lichide. Articolul se referă la lucrările de cercetare privitoare la problema determinării conţinutului de gaz în dependenţă de parametrii de construcţie şi funcţionare ale aparatelor. În timpul cercetărilor au fost variate: rotaţia agitatoarelor (1,5—13,7 s^{-1}), debitul volumar de gaz (0,17—3,02 m^3/h), presiunea, temperatura şi dilataţia în spaţiu a amestecului bifazic în coloană. Debitul de gaz măsurat a fost recalculat în presiunea la jumătatea din înălţimea coloanei umplute. Pe baza rezultatelor măsurătorilor au fost stabilite corelaţii:: $V_g = f(Re_m,\ We,\ Re_g)$, unde V_g reprezintă volumul de gaz; Re_m — numărul lui Reynolds al agitatorului; We — numărul lui Weber; Re — numărul lui Reynolds pentru fluxul de gaz. Au fost variate aici numărul de agitatoare şi raportul d/D, dintre diametrul discului de agitator şi cel al coloanei.

ZIELINSKI, M., Chem. Tech. (Leipzig), **40**, nr. 4, apr. 1988, p. 160—163.

E.B.

Un nou tip de aparat cu coloane pentru evaporarea în trepte. În condiţiile noilor preţuri ale energiei şi materialelor de construcţie pentru aparatură, numărul optim de trepte în instalaţiile de evaporare în vid a ajuns aproape la dublu. Mărirea numărului de aparate pentru fiecare treaptă de evaporare şi micşorarea dimensiunilor acestora face ca instalaţiile de tip clasic să devină greoaie şi neeconomice. S-a elaborat un aparat de evaporare în vid în multe trepte, de tip coloană cu funcţionare în echicurent, care permite să se elimine lipsurile menţionate. Modelul aparatului propus, confecţionat din sticlă, s-a experimentat pentru concentrarea soluţiilor apoase de zahăr şi de clorură de calciu; rezultatele obţinute confirmă că la performanţe tehnologice echivalente cu cele realizate în instalaţiile clasice, se obţin

o serie de avantaje importante ca micşorarea consumului de oţel, a suprafeţei necesare instalării şi a pierderilor de căldură.

PETROV, P. şi HALAF, A., Himia i Industria (Sofia), **59**, nr. 10, oct. 1987, p. 453—455.

T.A.

Determinarea experimentală a microamestecării într-un reactor continuu cu amestecare mecanică. A fost investigată experimental influenţa turaţiei amestecătorului, a concentraţiei iniţiale de reactant, a metodei de alimentare şi a poziţiei alimentării reactantului asupra caracteristicilor de amestecare într-un reactor continuu cu amestecare mecanică. Experienţele au fost efectuate într-un reactor de 3 l, cu turbină, la temperatură constantă şi condiţii ideale de amestecare. Calitatea amestecării a fost estimată prin compararea conversiei experimentale a reacţiei de saponificare a acetatului de etil cu cea calculată prin modelul segregării parţiale a fluidului, fără interacţiune. S-a observat că gradul de segregare depinde de factori hidrodinamici, constructivi şi fizico-chimici.

ELENKOV, D., PETROV, P., ANASTASOV, A. şi GROZEV, G., Hung. J. Ind. Chem., **15**, nr. 3, 1987, p. 293—301.

T.S.

Dispozitiv pentru reglarea automată a nivelului de apă din separatoarele aparatelor de esterificare. S-a propus utilizarea unui dispozitiv de reglare cu histerezis, prevăzut cu doi senzori de conductibilitate, pentru menţinerea automată a nivelului de apă în separatoarele reactoarelor de esterificare. Sensibilitatea detectoarelor poate fi modificată în limite largi în funcţie de caracteristicile mediului. Se dă schema electrică a dispozitivului şi schema de montaj în instalaţie. Dispozitivul a fost pus în funcţiune la o întreprindere industrială din Sofia. Se recomandă utilizarea lui şi în alte cazuri unde are loc separarea apei de o fază organică.

MITEV, K., IVANOV, I., PETKOV, A. şi STANEV, S., Himia i Industria (Sofia), **60**, nr. 2, febr. 1988, p. 70—71.

T.A.

Modelarea şi optimizarea construcţiei reactorului pentru disproporţionarea aldehidei acetice prin reacţia Tiscenko. S-a experimentat disproporţionarea catalitică a aldehidei acetice cu formarea acetatului de etil, în reactoare de construcţie diferită, cu aplicarea metodei de modelare matematică în vederea alegerii tipului optim de reactor şi a dimensiunilor optime pentru tipul de reactor preferat. În calitate de catalizator s-a folosit etoxidul de aluminiu. Compararea datelor experimentale cu cele calculate cu ajutorul calculatorului, pe baza modelului matematic elaborat, a demonstrat o concordanţă bună, eroarea relativă nedepăşind 4,5%, de unde s-a tras concluzia că descrierea matematică a procedeului este corectă şi poate fi utilizată în lucrări de perfecţionare a tehnologiei. Se recomandă ca optimă, varianta cu reactoare cu amestecare, în cascadă, cu 4—5 trepte de reacţie.

PETROV, P. şi GHINEV, I., Himia i Industria (Sofia), **60**, nr. 1, ian. 1988, p. 10—14.

T.A.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Prospecte pentru exploatarea industrială a pietrei ponce pentru sinteze de zeoliţi. Datorită creşterii rapide a cererii de zeoliţi, sinteza acestor materiale din surse de silice-alumină ieftine capătă interes crescînd. În mod obişnuit, zeoliţii se obţin pe cale de sinteză prin creşterea hidrotermală, în soluţie apoasă (alcalină) a amestecului de reactanţi, ca materii prime fiind folosiţi SiO_2 şi Al_2O_3 puri. A putut fi demonstrată posibilitatea de a sintetiza zeoliţi din silico-aluminaţi naturali adaptînd condiţiile de reacţii care se produc în natură la sinteze hidrotermale. Pe baza unor teste efectuate în laborator, a fost proiectată o instalaţie-pilot pentru sinteza a 15 kg zeolit pe şarjă. Procesul constă din două etape: în prima etapă se formează un zeolit conţinînd fier în structură, în timp ce în a doua etapă se generează un zeolit lipsit de fier, adecvat pentru detergenţă. Rezultatele obţinute cu staţia-pilot concordă cu cele obţinute cu instalaţia pe scară de laborator, astfel încît parametrii procesului au putut fi stabiliţi definitiv. Din condiţii geografice şi economice, ca materie primă s-a folosit piatră ponce (de Lipari). Studiile pe scară-pilot au fost aplicate şi la tuf (de Sicilia) şi perlită (de Sardinia). Se arată posibilităţile de aplicare a zeoliţilor obţinuţi în proces, atît în etapa finală, cît şi a celor cu conţinut de fier obţinuţi cu produs secundar în prima etapă.

RECUPERO, V., PINO, L., GIORDANO, M. şi TRISCARI, M., Chim. Ind. (Milano), 71, ian.-febr. 1988, p. 66—69.

E.B.

Contribuţie la cercetarea teoretică şi experimentală a precipitării silicatului de calciu hidratat din soluţii de silicat alcalin. Într-o lucrare anterioară, autorii au urmărit precipitarea silicatului de calciu hidratat din soluţii de silicat alcalin, în proces discontinuu. Ei au constatat că la precipitarea silicaţilor de calciu hidrataţi în soluţii de silicaţi alcalin cu var, respectiv lapte de var, există o strînsă legătură reciprocă între cinetica procesului de precipitare şi reactivitate, cît şi morfologia varului (laptelui de var) folosit, respectiv a silicatului de calciu hidratat format. În prezenta lucrare se aduce dovada că şi la conducerea continuă a procesului, legităţile constatate au valabilitate. Produsele de precipitare la conducerea continuă şi discontinuă a procesului au proprietăţi comparabile. Ele sînt silicaţi de calciu hidrataţi, orînduiţi în geluri de tobermorit, respectiv tobermoriţi semicristalini şi prezintă mici componente de var liber.

BULLE, H., KEIL, I., WEISS, E. şi HORN, A., Chem. Tech. (Leipzig), **40**, nr. 4, apr. 1988, p. 172—174.

E.B.

Sulfatarea directă a carbonatului de calciu. În articol se relatează studii privind sulfatarea pietrei de var în condiţii în care $CaCO_3$ nu se descompune în CaO înainte de sulfatare. S-a constatat că sulfatarea directă a $CaCO_3$ are loc cu un mare grad de conversie, spre deosebire de sulfatarea pietrei de var calcinate anterior (CaO). Vitezele de sulfatare decurg după şi sînt modelate de o reacţie cu contracţia miezului care controlează viteza de reacţie. Rezistenţa la difuziune prin stratul de produs este considerabil mai mică decît cea întîlnită la sulfatarea obişnuită a CaO. Aceasta se datoreşte formării unui strat poros de produs datorită CO_2-lui generat prin reacţia dintre $CaCO_3$, SO_2 şi O_2. Pentru cristalele de $CaCO_3$ studiate, acest strat poros se poate dilata în urma volumului molar mai mare al $CaSO_4$. Studii limitate pe $VaCO_3$ de mare porozitate, preparat prin descompunerea oxalatului de calciu, au arătat de asemenea o transformare rapidă şi completă în $CaSO_4$, la temperaturi de sub temperatura de descompunere a $CaCO_3$. Viteza sulfatării directe a acestui proces recomandă utilizarea lui în reactoare cu strat fluidizat, în vederea realizării unei conversii avansate a pietrei de var.

SNOW, M.J.H., LONGWELL, J. P. şi SAROFIM, A. F., Ind. Eng. Chem. Res., **27**, nr. 2, febr. 1988, p. 268—273.

A.W.

Posibilităţile utilizării catozilor din titan platinaţi în electrolizoare pentru obţinerea cloratului de sodiu. S-au efectuat cercetări de laborator privind obţinerea electrolitică a cloratului de sodiu cu catozi de titan, oţel şi titan platinat. Nu s-au constatat diferenţe în randamentul de curent sau compoziţia gazului rezidual, dar în cazul folosirii catozilor din titan platinat se realizează o economie considerabilă de energie în comparaţie cu catozii din titan ca atare. În intervalul densităţii de curent de 20—40 A/dm^2, potenţialul catodului platinat este mai mare cu 615—655 mV, tensiunea la bornele electrolizorului este mai mică cu circa 0,7 V, iar economia anuală de curent electric pentru densitatea de curent de 40 A/dm^2 este de 24,5 MWh/l m^2 catod. Înlocuirea catozilor din titan cu catozi din titan platinat în electrolizoare pentru obţinerea cloraţilor simplifică construcţia electrozilor bipolari. Durata de funcţionare a stratului de platină este suficientă pentru a asigura economicitatea folosirii electrozilor de acest tip.

PISARSKA, B., Przem. Chem., **66**, nr. 9, sept. 1987, pag. 439—441.

T.A.

Optimizarea oxidării anodice a soluțiilor de acid sulfuric. Pe baza unui model empiric, raportat într-un articol anterior, s-au stabilit condițiile optime care conduc la un randament maxim de acid persulfuric, în procesul de oxidare anodică a soluțiilor concentrate de acid sulfuric. Optimizarea experimentală a procesului s-a efectuat conform algoritmului metodei gradientului. În acest caz, au fost luați în considerare toți factorii care influențează randamentul de acid persulfuric în procesul de oxidare anodică a soluției de acid sulfuric. Condițiile experimentale care asigură un randament maxim de acid sulfuric (67,5%), stabilite în acord cu metoda gradientului, sînt: concentrația soluției de acid sulfuric — 8 M; temperatura —293 K, voltajul —7,85 V.

MACOVEANU, M., JUNCU, G. și VASILIU, R., Hung. J. Ind. Chem., 15, nr. 3, 1987, p. 277—283.

T.S.

Studiul îngrășămintelor organo-minerale și a produselor de descompunere termică a acestora, cu ajutorul spectroscopiei în IR. Îngrășămintele combinate, și anume amestecuri de îngrășăminte minerale și organice, s-au studiat cu ajutorul spectroscopiei în IR. S-au înregistrat spectrele ale tabletelor presate din probele amestecate cu bromură de potasiu în raport de 8/900. Determinările s-au efectuat în vederea studiului pericolului de explozie pe care-l pot prezenta produsele. S-au găsit benzile de absorbție a ionilor fosfat și sulfat ca și a ureei. Probele de îngrășăminte au fost supuse descompunerii termice în intervalul de 170—260°C și în gazele rezultate s-au identificat pentaoxidul de azot și acidul azotic.

DOBREVA, C. și CVETKOV, S., Himia i Industria (Sofia), 60, nr. 2, febr. 1988, p. 57—59.

T.A.

Influența proprietăților fizico-mecanice asupra depozitării îndelungate a îngrășămintelor mixte în condiții tropicale. S-a testat comportarea îngrășămîntului granulat mixt „Granulado 9—13—18" la depozitare în vrac în condițiile climatice din Cuba. Produsul are o compoziție granulometrică nesatisfăcătoare, fracțiunea fină depășind 10%. S-a stabilit experimental că higroscopicitatea este mărită considerabil pentru granulele avînd dimensiuni peste 4 mm sau sub 1 mm. Rezistența statică a granulelor scade cu creșterea umidității. Granulele cu un conținut de umiditate de peste 10% își pierd complet rezistența statică, iar rezistența statică medie scade cu mărirea dimensiunilor particulelor. Dar chiar valorile minime ale rezistenței au fost cu cel puțin un ordin de mărime mai mari decît presiunea calculată la care sînt supuse granulele în partea inferioară a unui strat de îngrășămînt înalt de 8 m. Testarea fenomenului de aglomerare a demonstrat că produsul poate fi depozitat fără a fi ambalat în saci de polietilenă. Se dau detalii privind modificarea umidității la depozitare timp îndelungat.

CARSKY, M., GHIL, R., RODRIGUEZ, C., TORRALBAS, E. și CAMPOS, R., Chem. Prům., 38, nr. 1, ian. 1988, p. 27—30.

T.A.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Prepararea acidului propionic prin hidrogenare catalitică a acidului acrilic în fază gazoasă. S-a cercetat posibilitatea preparării acidului propionic prin hidrogenarea catalitică a acidului acrilic în fază gazoasă în prezența unui catalizator metalic (Pd, Ni, Cu, Zn) pe suport. S-a studiat influența temperaturii asupra compoziției amestecului de reacție și conversiei acidului acrilic. S-a constatat că rezultatele cele mai bune se obțin cu catalizatori pe bază de paladiu și nichel. Catalizatorii pe bază de cupru și zinc au activitate mai scăzută și necesită temperaturi de lucru mai ridicate. Selectivitatea hidrogenării este de 100%, negăsindu-se produse secundare. Este descris modul de preparare a catalizatorilor, metodele analitice aplicate și aparatura utilizată. Catalizatorii au fost caracterizați și prin determinarea capacității de sorbție a acidului acrilic.

SVACHULA, J., TICHY, J. și MACHEK, J., Chem. Prům., 37, nr. 12, dec. 1987, p. 651—653.

T.A.

Identificarea fracțiunilor grele de la fabricarea *n*-butanolului și izobutanolului și a fracțiunilor mixte de la oxosinteză. Prin combinarea metodelor de separare, prin transformare în derivați și cromatografie gaz—lichid în coloane capilare și cu umplutură, cu metode spectrofotometrice, inclusiv spectroscopie RMN, s-a stabilit compoziția fracțiunilor grele de la fabricarea *n*-butanolului și izobutanolului prin hidroformilarea propenei, ca și aceea a fracțiunilor mixte de la oxosinteză. Se descrie detaliat modul de lucru la rectificare, izolarea bazelor cu azot, prepararea substanțelor standard pentru cromatografie și a mostrelor de produse derivatizate, ca și aparatura și modul de lucru pentru metodele analitice aplicate. Compoziția fracțiunilor grele de la fabricarea izobutanolului se redă sub formă de tabel. În fracțiunile cercetate s-au identificat amine, acetali, alcooli, polioli, eteri saturați și nesaturați formați prin descompunerea acetalilor.

NOVROCIK, J., NOVROCIKOVA, M., LYCKA, A., RYSKA, M. și KORUNA, I. I., Chem. Prům., 37, nr. 12, dec. 1987, p. 640—644.

T.A.

Metoda de neutralizare a copolimerului stiren-maleic cu formarea sării monosodice. Prin aplicarea metodei conductometrice semiautomate, elaborate pe baza diferenței de conductibilitate a soluțiilor apoase de sare mono- și disodică a copolimerului menționat în titlu, a devenit posibilă obținerea produsului neutralizat în proporție de 49,5—55% cerută pentru utilizarea în țesătorii. Sarea monosodică formează soluții apoase limpezi cu vîscozitate corespunzătoare. Metoda menționată permite evitarea atît a impurificării produsului cu polimer nehidrolizat care duce la formarea gelurilor, dacă impuritatea este prezentă în proporție de peste 0,5%, cît și a impurificării cu peste 5% sare disodică, în care caz scade vîscozitatea soluției.

CHROMIAK, E., TWARDOCHLEB, B. și RATAJ, A., Przem. Chem., 66, nr. 9, sept. 1987, p. 431

T.A.

Modificarea enzimatică a acizilor grași la mijlocul catenei. Sistemele enzimatice răspunzătoare pentru domeniul modificărilor la mijlocul catenei acizilor grași naturali ar putea fi luate în considerație în vederea unei exploatări la scară industrială. Regio- și stereospecificitatea enzimelor permit controlul asupra produselor. Acizii grași nesaturați sînt substraturi de oxidare obișnuite, care cu oxidoreductaze furnizează hidroxi-, epoxi-, hidroperoxi-, ceto- și dihidroxiacizi grași. Unele produse pot fi de o valoare mai ridicată (de exemplu prostaglandinele), dar majoritatea trebuie considerați chimicale de bază. Acizii grași nesaturați pot fi reduși de enzimele aflate în microorganismele din rumen. Acest exemplu și altele sînt folosite spre a ilustra importanța naturii biocatalizatorului în cadrul procesului global. Celulele întregi sînt probabil mai indicate decît enzimele izolate pentru procese implicînd trepte redox multiple (de exemplu biohidrogenare, unele oxidări), deși lipoxigenazele pot funcționa la mod eficient și ca enzime izolate, dînd naștere la o gamă de produse ce se pretează la modificări enzimatice sau chimice ulterioare. Unele enzime, ca hidratazele, dau hidroxi-acizi grași fără a necesita cofactori și pot fi utilizate fie ca celule întregi, fie ca enzime izolate. Un obstacol major la exploatarea biocatalizei în industria de grăsimi și uleiuri constă în dificultatea elaborării unor sisteme de reactoare corespunzătoare reacției materiilor prime organice cu o enzimă hidrofilă sau un catalizator din celulă întreagă.

HAMMOND, R. C., Fat Sci. Technol., 90, nr. 1, ian. 1988, p. 18—27.

A.W.

Sinteza metanolului din biogaz într-un reactor trifazic. În cadrul cercetării privind sinteza metanolului din $CO_2 + H_2$ într-un reactor trifazic, pe un catalizator de Cu-Zn-Al-Mn conținînd peste 36% Cu, introdus în reacție sub formă de suspensie 16—22% în mediu de hidrocarburi saturate cu masă moleculară medie de 260, s-a constatat că randamente optime se obțin în intervalul de temperatură 530—560 K, presiune de 11—12 MPa și o compoziție a gazului de sinteză de 18—20% CO_2 și 82—80% H_2. Pentru instalații industriale se recomandă o viteză liniară a gazului în reactor de 3—5 cm/s. Pe baza unor măsurători cinetice efectuate

s-a propus un mecanism al sintezei studiate. Reducerea catalizatorului s-a efectuat în reactorul pentru sinteză la presiunea de 1 MPa, cu amestecuri de hidrogen şi azot la temperaturi de 370—525°C, viteza spaţială a gazului fiind de 1400/h, urmărindu-se temperatura, cantitatea de apă formată şi pierderile de masă ale catalizatorului. Rezultatele obţinute permit să se recomande biogazul ca materie primă pentru sinteza metanolului.

KOTOWSKI, W., DECKWER, W. D. şi LEDAKOWICZ, S., Przem. Chem., 66, nr. 12, dec. 1987, pag. 570—573.

T.A.

Analiza procesului tehnologic într-un sistem de gazificare a biomasei în pat fluidizat dublu. Datele tehnologice de la un sistem de gazificare a biomasei în pat fluidizat dublu au fost utilizate pentru modelarea şi analiza procesului. Obiectul studiului a fost de a elucida efectul condiţiilor de lucru, adică al temperaturii, al aburului, al timpului de şedere şi al compoziţiei biomasei alimentate asupra performanţei gazificatorului. Rezultatele indică existenţa a două regiuni distincte, una fiind dominată de timpul de şedere, iar cealaltă de echilibru. Limitele dintre aceste două regiuni nu sînt în mod necesar adiacente. Interacţiunile dintre temperatură şi timpul de şedere determină temperaturile la care au loc acestea. Pentru o performanţă optimă, temperatura sistemului de gazificare trebuie aleasă într-un punct intermediar, unde predomină ambele fenomene. Din studii experimentale şi de echilibru efectuate pe mai multe materii prime a reieşit că compoziţia gazelor produse este dependentă de compoziţia materialului alimentat. Raportul dintre hidrogen şi oxigen din biomasă s-a dovedit a fi cel mai important parametru care afectează distribuţia produsului.

PRASAD, B.V.R.K. şi KUESTER, J. L., Ind. Eng. Chem. Res., 27, nr. 2, febr. 1988, p. 304—310.

A.W.

Posibilităţile de utilizare a penicilazei în industria farmaceutică. Se analizează dificultăţile legate de producerea penicilazei utilizate în primul rînd pentru obţinerea acidului 6-aminopenicilanic. Pe baza datelor de literatură, din brevete şi a datelor comunicate de firme, ca şi pe baza cercetărilor proprii, se prezintă posibilităţi de preparare a acestei acilaze ca şi de obţinere a biocatalizatorului imobilizat şi a bioconversiei penicilinei naturale prin metode biotehnologice. Se descrie în detaliu schema de obţinere a acidului 6-aminopenicilanic şi se tabelează o serie de biocatalizatori folosiţi în industrie pentru obţinerea acestuia. Se dau exemple de utilizare a penicilazei pentru hidroliza altor amide naturalc, în special cefalosporine. Avînd în vedere complexitatea tehnologiilor cu utilizarea penicilazei, ca şi importanţa acestora, se apreciază că cercetările în acest domeniu vor continua cu mare intensitate.

BOROWICZ, P. şi MALINIWSKA, M., Przem. Chem., 66, nr. 10, oct, 1987, p. 469—476.

T.A.

Comprimare cu produse de colagen. Hidrolizate de colagen ca material auxiliar pentru comprimarea directă. Coloizii utilizaţi ca adjuvanţi la comprimare contribuie la creşterea adeziunii, o optimizare a dezagregării şi stabilizarea medicamentelor. Potrivite condiţionării medicamentelor sînt produsele insolubile în apă, cum ar fi celuloza şi amidonul ca şi polimerii solubili în apă ai galactomananului, polivinilpirolidonei şi celulozei-eter. S-au examinat în special produsele cu colagen depolimerizate (hidrolizate de colagen), în privinţa influenţei lor asupra comportării galenice. Potrivit cu aceste teste, produsele cu o masă moleculară de aproximativ 2000—6000 ca şi de aproximativ 25000 se consideră adjuvanţi interesanţi pentru comprimare. Se reprezintă grafic aspectele microscopice ale produselor KIH 6000 Mr şi KIH 25000 Mr, precum şi difractogramele pulberilor de: KIH 6000 Mr conform standardului cu cuarţ; KIH 25000 Mr; gelatină şi curba TAD (termoanaliză diferenţială) a produselor KIH 6000 Mr ALu-Tiegel, KIH 2500 Mr şi gelatină 250-Bloom. Produsul KIH cu mase moleculare cuprinse între 2000 şi 6000, respectiv 25000, poate fi utilizat ca adjuvant pentru obţinerea de comprimate cu un diametru de 0,3 mm. Pulberile care se solubilizează în apă rece nu formează gelatină şi dacă se utilizează în comprimate în proporţie de 5% nu împiedică dezagregarea acestora. Produsele de tip KIH pot fi folosite cu succes în proporţie de 5—10% în amestecurile de pulberi, constituind un adjuvant de comprimare în vederea comprimării directe. Se poate efectua şi granularea cu aceste produse fără să se influenţeze parametrii galenici. Efectuîndu-se testări cu KIH şi luîndu-se ca model produsul NAPAP, în proporţie de 50%, s-a constatat că produsul KIH avînd o masă moleculară de 2000—6000 constituie un adjuvant de comprimare foarte bun deoarece comprimatele obţinute prezintă calităţi bune, timpul de dezagregare fiind de 12 secunde şi friabilitatea de 0,9% (5 minute). Chiar după granularea pulberii s-au obţinut comprimate cu un timp de dezagregare de 6 min şi o friabilitate de 1,4%. În cadrul testărilor efectuate, restul materialelor auxiliare au fost: 5% polivinilpirolidonă; 3% celuloză microcristalină; 1% Aerasil 200; 1% stearat de magneziu şi 1% lactoză monohidrat.

VON NÜRNBERG, E. şi SCHENK, D., Pharm. Ind., 50, nr. 1, ian., 1988, p. 97—104.

M.M.

Prevedere pe termen lung a dezvoltării unei atmosfere de gaz-inert modificată în fiole pe baza unui model computerizat. În vederea clarificării cauzei prezenţei într-un medicament a unei cantităţi excesive de oxigen rezidual, în 1984 s-a dezvoltat un model termodinamic de 7 parametri. Pe baza acestui model şi a unor date empirice obţinute, cu o metodă specială de măsurare a presiunii, s-a prevăzut pe termen lung schimbările în atmosfera de gaz inert din fiole (presiunea parţială, presiunea internă). Siguranţa şi perfecţiunea modelului computerizat au fost confirmate printr-o comparaţie a rezultatelor prevederii computerizate cu măsurători făcute pe o perioadă mai mare de doi ani. Aceasta a avut loc numai prin prevedere computerizată cu cunoaşterea în prealabil a datelor de limitare (concentraţia de oxigen rezidual permisă în timpul ciclului de valabilitate garantat), ceea ce face posibil să se stabilească presiunea parţială a oxigenului rezidual care este permisă în timpul umplerii fiolelor, în vederea corespunderii cerinţelor calitative. Unul din parametrii modelului, care s-a dovedit a fi un important factor de determinare, este constituit din proprietăţile de permeabilitate ale dopului. Se prezintă o formulă simplă şi se reprezintă grafic modelul termodinamic precum şi posibilităţile de măsurare a concentraţiei de oxigen rezidual.

von GRIMMINGER, H., Pharm. Ind., 50, nr. 1, ian., 1988, p. 92—96.

M.M.

Condiţiile de producţie a învelişului sub formă de film cu un sistem de solvent recuperabil şi un circuit de gaz închis. După o serie de testări intensive într-o instalaţie pilot, se prezintă structura tehnică a unei instalaţii de producţie, împreună cu parametrii operaţionali şi rezultatele obţinute. Bazat pe rezultatele condensării pe o instalaţie de proporţii reduse s-a dezvoltat o tehnologie a învelişului sub formă de film cu solvenţi organici care permite recuperarea acestora prin condensare, reproductibilă şi cu parametrii de producţie definiţi. În afară de descrierea procesului caracteristic se discută în special problemele separării deşeului, într-un circuit închis de gaz ca şi aerul care intră şi iese din învelişul de acoperire şi viteză de pulverizare a solventului organic de care depinde. Potenţialele şi avantajele pulverizării la presiune joasă şi la presiune ridicată sînt ilustrate pentru procesul de curăţire a instalaţiei, reprezentînd un real sistem CIP. Examinarea produselor şi a condensatului ca rezultat al condensării ocupă un spaţiu amplu, dîndu-se prioritate reproductibilităţii rezultatului operaţional cu o toleranţă de calitate în limite restrînse. Pe lîngă studiul detaliat al energiei şi prezentarea a diferite sisteme de recuperare a căldurii, un amplu spaţiu este rezervat securităţii instalaţiei la utilizarea solvenţilor care implică un mare pericol de explozie în curentul de aer. În primul rînd, conceptul de securitate se prezintă conform cu cele mai mari cerinţe. În final se poate reţine că s-a creat un sistem pentru separarea solvenţilor organici din procesul de acoperire

sub formă de film, observînd toate reglementările legale şi dispunînd de o siguranţă operaţională maximă.

VON KÖBLITZ, TH., PATT, L. şi DERTINGER, G., Pharm. Ind., 50, nr. 1 ian., 1988, p. 81—91.

M.M.

COROZIUNE

Consideraţii privind elemente de aerare şi de coroziune prin contact în medii neutre în domeniul densităţii de curent limită de oxigen. Cu ajutorul unui model, autorul a elaborat o formulare matematică generală pentru unele tipuri de coroziune neuniformă, în domeniul densităţii de curent limită de oxigen. În felul acesta se poate descrie viteza de coroziune a anodului activ funcţie de aerarea diferenţială şi de raportul dintre suprafeţele catodice şi cele anodice. Se pot deriva cu uşurinţă cazurile speciale ale celulelor de aerare activ-active sau activ-pasive şi coroziunea prin contact a metalelor active conectate la metale pasive.

VOIGT, CH., Korrosion, 19, nr. 1, 1988, p. 31—37.

A.W.

Fisurarea prin coroziune sub tensionare în sistemele $CO-CO_2-H_2O$. Rezultatele obţinute de autori în experienţe de laborator par să difere de opiniile din literatură cu privire la genul de coroziune din titlu. El ajunge la concluzia că fisurarea prin coroziune sub tensionare reprezintă după toate probabilităţile un caz special al fisurării prin coroziunea sub tensionare indusă de hidrogen; apariţia acestui fenomen, formele şi efectele lui sînt legate de comportarea macroscopică a materialului de construcţie, de interacţiunea complexă dintre factorii care favorizează şi perturbă pasivitatea. După cum indică apariţia comună la aceeaşi probă, a bulelor de hidrogen şi a fisurilor ramificate, tipice pentru sistemele cu $CO-CO_2$, uşoare modificări ale condiţiilor marginale sînt suficiente pentru a determina apariţia uneia sau a alteia din formele de fisură. O examinare critică a şlifurilor metalografice ale avariilor provocate de $CO-CO_2$ a scos chiar în evidenţă forme de tranziţie între cele două fenomene. Mecanismul de formare a fisurilor dedus pentru fisurările sub acţiunea $CO-CO_2$ ar putea fi valabil şi pentru alte forme de fisurare prin coroziune sub tensionare legate de sisteme activ-pasive, ca de exemplu pentru coroziunea sub acţiunea clorurii a oţelurilor Cr-Ni austenitice inoxidabile.

QUEITSCH, W., Korrosion, 19, nr. 1, 1988, p. 18—30.

A.W.

Centri de greutate la protecţia pasivă contra coroziunii. Erori la alegerea, pregătirea şi punerea în practică a măsurilor de protecţie pasivă contra coroziunii pot duce la avarii. Acestea pot fi însă în mare măsură evitate prin luarea în consideraţie a tuturor cunoştinţelor disponibile. Este indicat a se face distincţie între erori de proiectare şi de execuţie. Erorile de proiectare sînt în principiu evitabile. În cazul cînd ele apar, totuşi, însemnează că instrucţiunile nu au fost perfect respectate. Erorile de execuţie sînt cauzele de avarii cele mai des întîlnite. Frecvenţa lor depinde de mulţi factori, cum sînt elementul de construcţie însuşi, forma acestuia, materialul de construcţie, starea suprafeţei, precum şi de pregătirea suprafeţei, materialul folosit pentru acoperire, tehnologia de aplicare a acestuia şi, nu în ultimul rînd, de proprietăţile protectoare contra coroziunii scontate. La numeroase procedee de acoperire gradul de mecanizare joacă un rol important. Cu cît acest grad este mai ridicat, cu atît probabilitatea apariţiei defectelor de acoperire este mai redusă.

SCHULZ, G.-D., KAISER, G.-D. şi BAUMANN, K., Korrosion, 19, nr. 1, 1988, p. 3—17.

A.W.

POLUARE

Orientări actuale privind denocivizarea şi valorificarea deşeurilor de lacuri. În urma analizei unor date recente de literatură se constată că cea mai economică şi simplă metodă de denocivizare şi valorificare a deşeurilor de lacuri constă din înglobarea acestora în ciment. Astfel, fără cheltuieli semnificative de investiţii sau utilizarea unor aditivi scumpi, se evită poluarea mediului cu deşeurile menţionate, care în acelaşi timp se folosesc ca materiale de construcţie. Este posibilă, însă, şi reducerea considerabilă a cantităţilor de reziduuri de lacuri prin dezvoltarea unor metode moderne cum ar fi: înlocuirea lacurilor uzuale cu lacuri cu conţinut scăzut de solvenţi organici cu toxicitate redusă, cu lacuri solubile în apă şi cu lacuri sub formă de pulberi, utilizarea pigmenţilor şi materialelor de umplutură mai puţin toxice şi extinderea metodelor moderne de aplicare şi uscare a acoperirilor cu lacuri, cum ar fi lăcuirea electrostatică sau uscarea cu radiaţii UV.

ZIELINSKI, J., GRUDZINSKA, E. şi BUKOWSKI, A., Chemik, 40, nr. 10, oct. 1987, p. 299—301.

T.A.

PROTECŢIA MUNCII

Punerea la punct a unui sistem pentru simularea poluării în atmosfere limitate. Controlul poluării în atmosfere limitate presupune elaborarea unui program şi efectuarea unui anumit număr de măsuri a căror interpretare necesită cunoaşterea preciziei şi acurateţei lor. În acest scop este necesar ca aparatura, materialele şi metodele să fie verificate experimental, utilizînd standarde de referinţă. Dificultate specială prezintă punerea la punct a unor sisteme pentru prepararea de amestecuri gazoase standard dinamice. Importanţă prezintă două probleme: generarea unui singur standard; prepararea de amestecuri. Pentru realizarea de sisteme de genetrare a unor standarde gazoase dinamice, dintre variatele tehnici disponibile au fost alese două: tehnica ce foloseşte tuburi cu permeaţie şi tehnica ce foloseşte saturatori de aer. La punerea la punct a sistemului s-a dat deosebită atenţie la obţinerea unei bune stabilităţi în timp a amestecurilor generate şi unei bune corespondenţe între valorile concentraţiei poluanţilor, prevăzute şi măsurate. Sînt indicate unele date de performanţe mai semnificative.

NANO, G., BORRONI, A. şi MAZZA, B., Chim. Ind. (Milano), 70, nr. 1—2, ian.-febr. 1988, p. 72—75.

E.B.

DIVERSE

Legăturile dintre chimie şi biotehnologie. Utilizarea industrială a biotehnologiei însemnează folosirea biocatalizatorilor — a enzimelor sau celulelor — în vederea efectuării diferitelor reacţii chimice în domeniul industriei chimice. Pe baza luării în consideraţie a numeroşi factori se pare că, în decurs de cîţiva ani, aproximativ 20% din actualele procese chimice industriale vor putea fi înlocuite prin bioreactoare, ceea ce reduce cheltuielile de uzină şi de instalaţii la o cincime, iar cheltuielile de energie cu cel puţin o jumătate. Aceşti factori economici reprezintă forţa motrice care împinge înainte biotehnologia în domeniul industriei chimice. Totodată, cu ajutorul biotehnologiei, se pot obţine numeroşi compuşi biologic activi, care nu erau accesibili prin tehnologiile clasice (hormoni, vaccini, proteine etc.). Realizarea practică a proceselor biotehnologice este o sarcină complexă, care presupune o utilizare integrală a biocatalizei şi a ştiinţelor tehnice, ce se pretează la atingerea unor obiective de producţie industrială. În rezolvarea acestei sarcini complexe, atît biologia, cît şi tehnologia joacă roluri echivalente şi nesubstituibile între ele. În dezvoltările prezente şi în cele din viitorul apropiat, posibilităţile tehnologice sînt cele care reprezintă factorul limitativ, atît din punct de vedere mecanic, cît şi operaţional, inclusiv instrumentele de detectare şi comandă necesare pentru urmărirea proceselor. Ţările, în care nivelul dezvoltării tehnologice este scăzut — cît ar fi de ridicat nivelul atins al cercetărilor fundamentale biologice — pornesc de la o situaţie nefavorabilă în competiţia internaţională de pe tărîmul biotehnologiei.

HOLLO, J. şi DÉNES, G., Magy. Kém. Lapja, 43, nr. 1, ian. 1988, p. 7—14.

A.W.

Direcţiile de dezvoltare în fotochimie, rolul ei în industrie şi în chimia atmosferică. Fotochimia a început să se dezvolte rapid în anii care au urmat după cel de-al doilea război mondial. În ultimele patru decenii, metodele experimentale au cunoscut o dezvoltare extraordinar de mare, ceea ce a permis studierea unor particule care înainte nu puteau fi decît presupuse şi urmărirea unor procese extrem de rapide. Autorul prezintă principalele domenii noi ale fotochimiei, cît şi tendinţele de dezvoltare ale acestei ramuri a ştiinţei în domeniul fotosintezei, al cercetărilor fotobiologice, al fotolizei apei, al fotoelectrochimiei, fotopolimerizării şi fotodegradării, al fotochimiei organice preparative şi al fotochimiei industriale, precum şi al fotochimiei proceselor atmosferice.

BERCES, T., Magy. Kém. Lapja, **43**, nr. 1, ian. 1988, p. 18—20.

A.W.

Transformarea energiei pe cale electrochimică în celule cu combustibil. Ca o inversare a procesului electrolitic, celula cu combustibil produce energie electrică în forma unui curent continuu de tensiune joasă. Astfel, aşa-numita combustie electrochimică, la rece, a hidrogenului cu oxigen, în condiţii tehnice (densitate de curent — 2—3 kA/m^2; tensiune — 0,7 V; suprafaţa celulei — 1 m^2) produce 1,5—2 kW. Dintre cele cinci tipuri diferite de celule (de temperatură joasă: alcaline, cu acid fosforic, cu membrană; de temperatură ridicată: cu topitură de carbonat, cu membrană de dioxid de zirconiu) s-au putut impune în practică numai cele de temperatură joasă. Cu ele se pot realiza grade de acţiune de 40—60%. Articolul dă o privire de ansamblu asupra principiilor combustiei electrochimice la rece, tehnologiei de reacţii şi morfologiei electrozilor, explică unele caracteristici constructive şi, sistemul general al instalaţiei cu celule şi costurile sistemului, caracterizarea diferitelor celule cu combustibil existente pe piaţă. În final se discută celulele cu combustibil din topitură de carbonat şi celulele cu combustibil de temperatură ridicată, de la care se aşteaptă realizarea unor grade de acţiune mai mari decît la celulele de temperatură joasă.

WENDT, H. şi JENSEIT, W., Chem.-Ing.-Tech., **60**, nr. 3, mart. 1988, p. 180—186.

E.B.

Problema apei distilate la ora actuală. Se prezintă o serie de procese şi aspectele aplicării acestora în vederea obţinerii unei ape distilate, de înaltă puritate, posibil de utilizat în domeniul farmaceutic biotehnic. Se discută patru procese moderne: termocompresia cu un compresor mecanic, termocompresia cu un compresor cu jet de aburi, termocompresia cu circuit dublu şi procesul multifazic (evaporare). Într-un tabel sînt clarificate caracteristicile după care este posibil să se facă o selecţie a cerinţelor pentru utilizarea apei distilate. De asemenea, se analizează criteriile necesare asigurării calităţii apei distilate necesară în mod curent în respectivul domeniu. Pentru prima dată s-a calculat valoarea Fo pentru un proces particular şi s-a discutat în vederea evaluării efectului de sterilizare a apei distilate. Pentru unul din procesele discutate se prezintă evidenţa calitativă pentru o perioadă de un an sub aspectele de cost ale procesului de obţinere a apei distilate şi eforturile de protecţie a mediului înconjurător. Distilatul obţinut a fost lipsit de microorganisme şi pirogene şi a corespuns cerinţelor calitative ale apei pentru soluţii injectabile. Rezultatele sînt sumarizate într-un tabel. Se apreciază că purificarea apei, care la ora actuală devine foarte complexă, poate fi simplificată prin plasarea unei instalaţii de distilare în etapa finală.

von HOISS, J., Pharm. Ind., **49**, nr. 12, dec. 1987, p. 1301—1307.

M.M.

Rolul cărbunelui ca sursă de energie şi materie primă. Cu toate diversele probleme legate de economia ţiţeiului, astăzi circa 31% din necesarul mondial de energie este acoperit de cărbune. Această proporţie va creşte probabil în viitorii ani. Şi ca materie chimică pentru chimie, cărbunii vor avea rol accentuat. După ce se discută diferitele tipuri de cărbuni, rezervele de cărbuni şi disponibilităţi, în articol se arată rolul cărbunilor pentru producerea de energie termică şi electrică. În continuare se prezintă obţinerea cocsului şi produselor de cocserie, gazificarea cocsului şi prelucrarea gazului de sinteză, hidrogenarea cărbunilor şi alte diverse aplicaţii.

ZIEGLER, A., Chem.-Ing.-Tech., **60**, nr. 3, mart. 1988, p. 187—192.

E.B

Stadiul şi perspective pentru valorificarea unor produse reziduale pentru obţinerea de cărbune activ. Scopul acestui articol este prelucrarea produselor reziduale în ţările industrializate — din industria celulozei, nămoluri rezultate de la purificarea apelor reziduale, gunoaie menajere, resturi de cauciuc, materiale plastice şi fibre sintetice — în vederea obţinerii de cărbune activ. Sînt discutate probleme care se ivesc la valorificarea acestor produse reziduale, structura şi proprietăţile cărbunilor obţinuţi şi diferite probleme economice.

BERGER, L.-M., KLUSIN, V. N. şi RADIONOV, A. I., Chem. Tech. (Leipzig), **40**, nr. 4, apr. 1988, p. 143—149.

E.B.

Comportarea fosmetilanului în mediul ambiant. Autorul a examinat comportarea fosmetilanului (0,0-dimetil-S-[N-(2-clorfenil)-butiramido-metil]-ditiofosfatului) prin experienţe de modelare (pe suprafaţă inertă expusă la lumină UV, pe strat de sol, în apă şi în sol). Principalele căi de degradare sînt următoarele: hidroliza, înlocuirea clorului, substituent al inelului aromatic, prin grupă hidroxil şi hidrogen, hidroliza amidică, ciclizarea şi transpoziţia de tip fenolic. În diferitele sisteme model degradarea a avut loc în decurs de 1—2 săptămîni după tratament. Fosmetilanul şi principalele lui produse de degradare nu sînt rezistente.

KOVACSNÉ-HUBER, GY., Magy. Kém. Lapja, **43**, nr. 2, febr. 1988, p. 46—50.

A.W.

Dezvoltarea strategiei şi practicii de marketing la TAURUS WORKS. În introducerea articolului, autorul se ocupă de prezentarea şi problemele adaptării şi introducerii în R.P.U. a activităţii de marketing, precum şi de particularităţile condiţiilor din această ţară. În continuare se schiţează dezvoltarea activităţii de marketing la TAURUS HUNGARIAN RUBBER WORKS, iar, după o scurtă retrospectivă istorică, elaborarea acestei activităţi şi a strategiei de întreprindere. Se arată apoi modul cum această activitate conştientă a făcut din TAURUS WORKS un factor pe piaţa mondială. Sînt prezentate rezultatele metodelor actuale ale activităţii de marketing, cît şi tactica de marketing modificată a lui TAURUS WORKS în perioada recesiunii pieţei. Se remarcă din articol strategia şi tactica de marketing orientate asupra pieţei, practicate de conducerea acestei întreprinderi.

DORMAN, A., Magy. Kém. Lapja, **43**, nr. 2, febr. 1988, p. 68—72.

A.W.

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sectorul VI, 77 131 Bucureşti, CP 12—202, telefon 49 22 60, telex 10944 ichim.
Administraţia: I.A.D.T.I.Ch.P. — Bucureşti, str. Bos anu 27—29, sectorul IV; telefon 49.53.54 sau 49 65 80, int. 148; cont virament 30.14.6.03.01, B.N. R.S.R. filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia — sector export—import presă, P.O. Box 12—201, telex 10376—prsfir, Bucureşti, Calea Griviţei nr. 64—66, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă, nr. 133—135, Bucureşti

Index 44304.

PREZENTAREA MANUSCRISULUI

Materialele se pot prezenta redacţiei spre publicare fie sub formă de articole, fie sub formă de scurte comunicări. Acestea din urmă se publică cu prioritate pe răspunderea autorilor, fără o prealabilă revizie tehnică. Nu se primesc spre publicare memorii sau rapoarte tehnice.

De asemenea, în Revista de Chimie nu se pot publica lucrări apărute în alte reviste din ţară sau străinătate. Prin apariţia unei lucrări în revistă, dreptul de autor trece asupra revistei. Ca atare, această lucrare nu mai poate fi trimisă spre publicare, integral sau parţial, unei alte reviste de specialitate, decît cu autorizaţia Comitetului de redacţie al Revistei de Chimie.

Fiecare manuscris trimis spre publicare revistei să fie însoţit de aprobarea în scris, pentru publicare din partea institutului sau întreprinderii în cadrul căreia s-a efectuat lucrarea.

Manuscrisele se vor înainta redacţiei în două exemplare bătute la maşină la două rînduri (31 rînduri × 65 semne = 2000 semne pe pagină), pe o singură faţă a hîrtiei, cu paginile numerotate în continuare. Se vor evita, corecturi de mînă. Volumul textului de articol să nu depăşească 13 pagini (fără figuri). Materialele pentru rubrica „Scurte comunicări" să nu depăşească trei pagini la maşină. Manuscrisele vor cuprinde:

1. *Titlul lucrării*, cît mai precis, din care să reiasă exact, concret şi complet, conţinutul lucrării.
2. *Prenumele şi numele complet* al autorilor.
3. *Denumirea laboratorului sau a secţiei* din institutul sau întreprinderea în care s-a efectuat lucrarea.
4. *Textul lucrării.*

4.1. Redactarea lucrării să fie simplă, concisă şi clară; se vor evita repetări şi lungiri inutile cu material care nu este legat direct de subiect.

4.2. Structura articolului să fie astfel încît partea introductivă (de documentare) să fie distinctă de partea de contribuţie originală. Unde este cazul, această din urmă parte să fie subdivizată în: partea experimentală, interpretarea rezultatelor şi partea de discuţie.

4.2.1. Partea introductivă va cuprinde, în mod clar şi concis, expunerea generală a problemei studiului propus; se vor evita consideraţiile generale sau repetarea unor fapte cunoscute. Ca dimensiuni, partea introductivă să reprezinte cel mult a patra parte din volumul total al lucrării.

4.2.2. Partea experimentală va cuprinde expunerea lucrărilor efectuate, clar, simplu şi concis, în vederea posibilităţii reproducerii după datele prezentate. Se recomandă ca rezultatele experimentărilor să fie sub formă de tabele, fie de diagrame, dar nu sub ambele forme.

4.2.3. Interpretarea sau discuţia rezultatelor lucrării se va face printr-o expunere purtată la un înalt nivel ştiinţific, ţinîndu-se seamă de lucrările literaturii de specialitate mondiale din acest domeniu.

4.2.4. Se recomandă ca la sfîrşitul articolului să se introducă concluzii asupra lucrării.

4.3. Nomenclatura să fie corespunzătoare, clară şi univocă, să se conformeze cît mai exact regulilor pentru nomenclatura în chimie. În text este preferabil să se folosească numele substanţelor în loc de formule chimice (de exemplu), peroxid de benzoil în loc de $(C_6H_5COO)_2$); totuşi formulele tuturor substanţelor mai puţin binecunoscute trebuie prezentate cel puţin o dată în articol. Să se evite utilizarea de denumiri codificate sau prin litere ale compuşilor.

4.4. Diagramele, figurile şi fotografiile vor fi denumite „figuri". Ele vor fi numerotate în continuare, cu cifre arabe, indicîndu-se la marginea manuscrisului, pentru fiecare figură, locul aproximativ unde trebuie să apară în text. Legendele figurilor se vor scrie pe o foaie separată. Referirile la figuri se vor face prin numere, nu cuvintele „mai sus" sau „mai jos". Numărul figurilor să fie cît mai redus posibil.

Figurile se vor desena pe foi separate cît mai clar şi explicit, pe calc, în mărime dublă decît urmează să apară tipărite. Fotografiile se vor preda sub formă de copii pozitive, şi nu clişee. Pe verso se vor indica pe fiecare figură, titlul articolului şi numele autorului.

4.5. Tabelele vor fi numerotate în continuare cu cifre arabe. Fiecare tabel va avea un titlu. Dimensiunile tabelelor trebuie să corespundă formatului revistei. Unităţile folosite trebuie specificate explicit. Referirile la tabele se vor face după numere (ca la figuri).

4.6. Formulele care pot fi culese la tipărire vor fi bătute la maşină în text; cele care nu se pot culege tipografic şi deci necesită clişee trebuie desenate pe foi separare, cît mai clar posibil, indicîndu-se în manuscris locul unde trebuie introdus clişeul respectiv. Referirile din text la formule se pot face prin numere romane scrise între paranteze rotunde.

4.7. Prescurtările şi unităţile de măsură se vor nota conform STAS-urilor în vigoare şi indicaţiilor date în anexă.

5. *Indicaţiile bibliografice* vor fi numerotate în continuare în ordinea citării şi notate în text prin cifre corespunzătoare, în paratenze pătrate.

5.1. Citarea articolelor de revistă trebuie să cuprindă: numele tuturor autorilor cu iniţiala prenumelui (înaintea ultimului autor se va scrie: şi), titlul periodicului prescurtat (după ultima ediţie de la List of Periodicals Abstracted by Chemical Abstract), numărul volumului (tomului), în cifre arabe, subliniat, numărul de ordine al numărului periodicului, anul apariţiei şi pagina la care începe, precedată de prescurtarea p.

În cazul cînd referinţa nu a fost citată în original, se va indica după ea şi revista de referate care a fost consultată.

5.2. Citarea textelor din cărţi sau tratate trebuie să cuprindă: numele tuturor autorilor cu iniţiala prenumelui, titlul cărţii, numărul ediţiei în cifre arabe, editura, numărul volumului (tomului) subliniat, localitatea unde a fost editată cartea, anul apariţiei, pagina (sau paginile) la care se face referirea, precedată de prescurtarea p.

5.3. Citarea brevetelor trebuie să cuprindă: autorul sau firma, ţara şi numărul brevetului, data şi revista de referate.

6. *Un rezumat*, de 10—15 rînduri dactilografiate, al conţinutului, care va reflecta cît mai fidel, într-o formă concisă şi clară, scopul şi conţinutul lucrării, va fi predat pe o foaie separată (numai pentru articole).

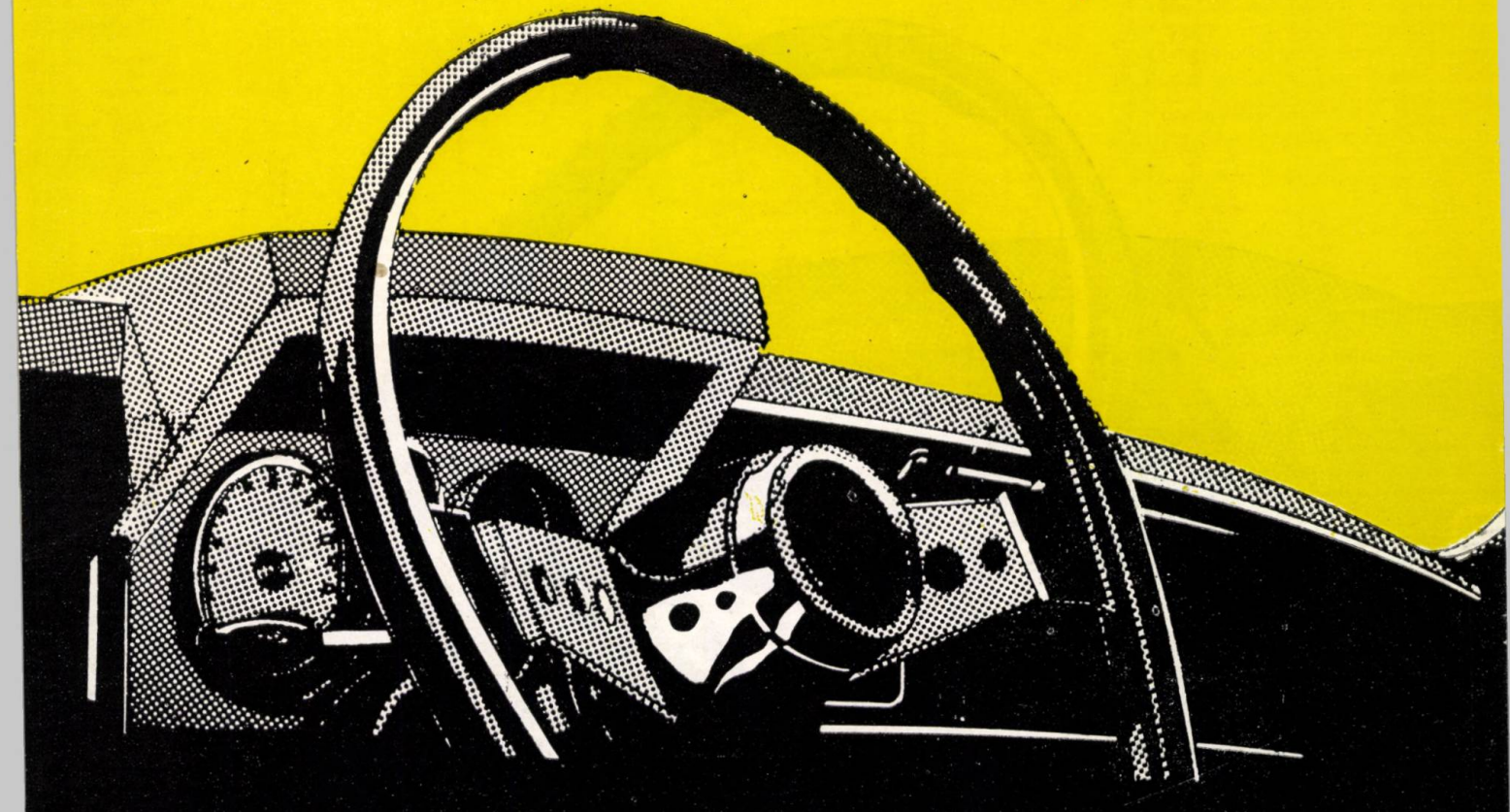
7. *Numele, adresa şi numărul de telefon* al autorului articolului delegat să ducă discuţiile cu redacţia şi să semneze pentru „bun de tipar" vor fi indicate, de asemenea, pe o foaie separată.

Pentru modificări redacţionale esenţiale, pe manuscrise, redacţia va cere aprobarea autorilor. Aceştia vor primi, în ori ce caz, articolul lor, în formă culeasă pentru corecturi tipografice de „bun de tipar". Corecturile trebuie efectuate după STAS 1032-59 „Corecturi tipografice". Autorii au dreptul să modifice numai greşeli tipografice sau erori: nu se va ţine seamă de modificări stilistice. Materialul corectat trebuie restituit redacţiei Revistei de Chimie în decurs de cel mult două zile.

Materialele destinate publicării vor fi trimise pe adresa: REVISTA DE CHIMIE, Calea Plevnei, 139, telefon 49.22.60, Sect. 6, Bucureşti. C.P. 12—202, cod. 77 131.

"PECO" SOLE DISTRIBUTOR OF ROMANIAN PETROLEUM PRODUCTS

COMERCIALIZAREA PECO PROD PETROLIERE



"PECO" HEAVY DUTY GEAR OILS

SAE 80 SAE 90 SAE 140

Heavy duty extreme pressure, lubricants for hypoid or bevel axles, gear and steering boxes.
They meet the API Service classification GL-5 and also MIL-L 2105 B.
Exceptional performance and stability.
They are recommended to be used in accordance with the manufacturer's indications concerning viscosity and service severity.

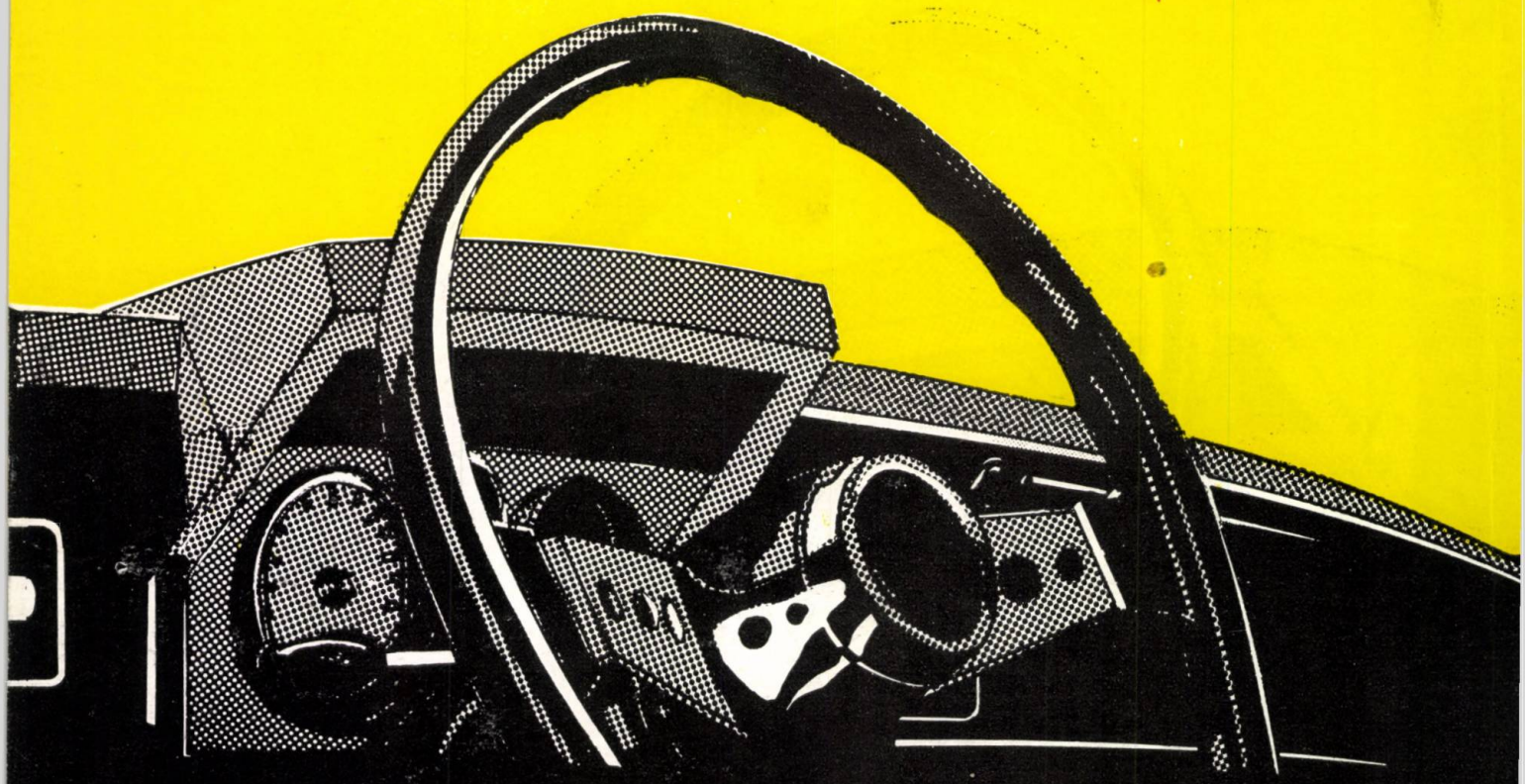
Exporter:

PETROLEXPORT-IMPORT

BUCHAREST—ROMANIA • Bd. Magheru 1—3
Tel. 15.25.20; 16.38.40 Telex: 11519 a Petex r

"PECO" SOLE DISTRIBUTOR OF ROMANIAN PETROLEUM PRODUCTS

COMERCIALIZAREA PECO PROD PETROLIERE



"PECO" MULTIGRADE MOTOR OILS

15W/40 20W/40 20W/50

High performance additive type motor oils having outstanding detergent, anti-oxidant, anti-we protective properties and the advantages of wide viscosity characteristics: easier starting better circulation of the oil from cold.

Meet the requirements of the API Service classification SE and exceed those of SD. SC, SB, In addition the oils are of MIL-L-46152 performance level.

The "PECO" MULTIGRADE MOTOR OILS are recommended to be used for automo gasoline and diesel engines in accordance with the manufacturer's indications concerning additivation grade end service severity.

Exporter:

PETROLEXPORT-IMPO

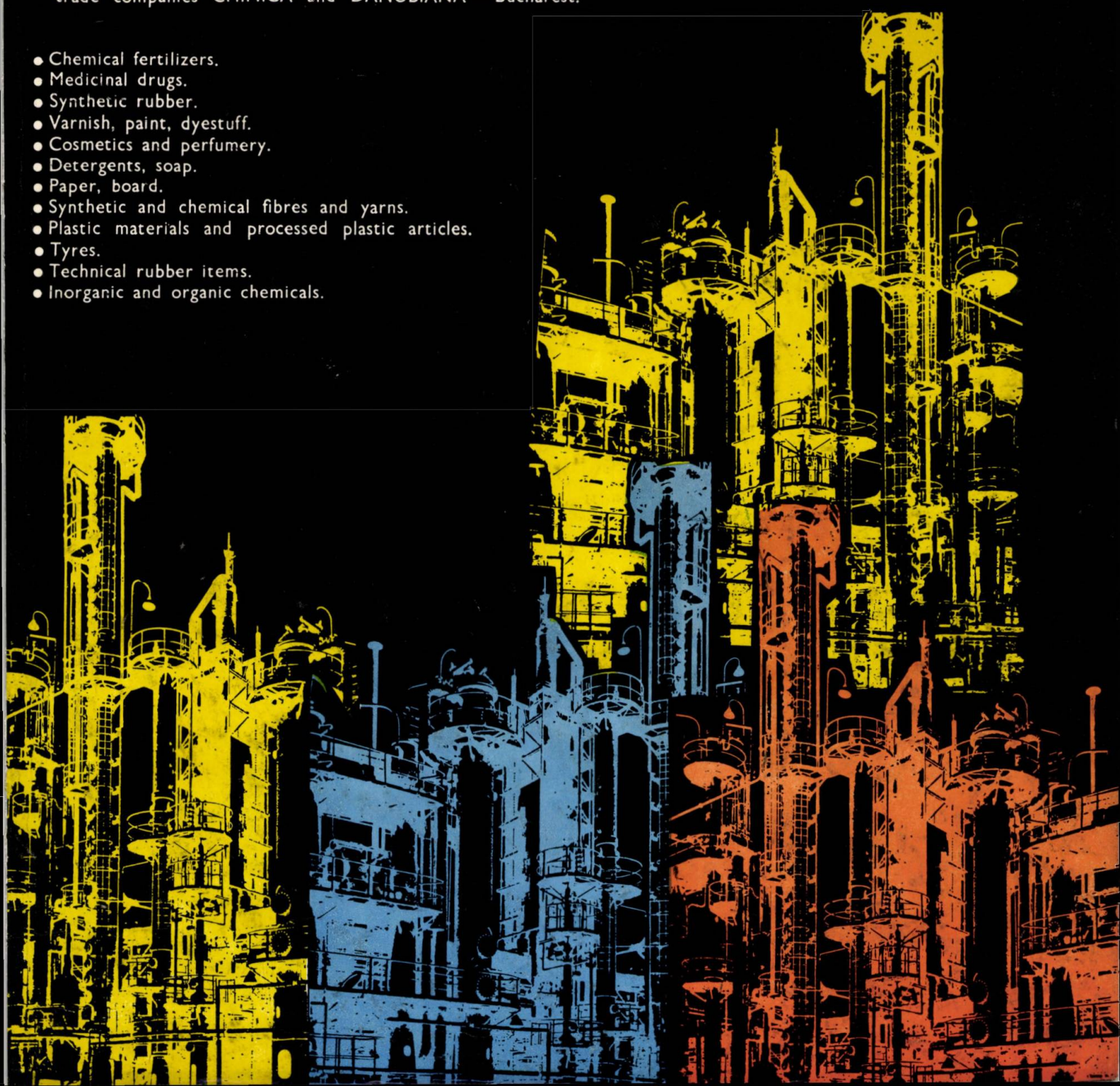
Bucharest — Romania

Romanian chemical and petrochemical industry

present on over 80 markets world-wide!

— 20 per cent of the overall national industrial output.
— 17 per cent of the country's exports.
— Development, diversification, modernization.
— Superior rendering valuable of raw materials.
— Wide-range, high quality products exported through the foreign trade companies CHIMICA and DANUBIANA — Bucharest.

- Chemical fertilizers.
- Medicinal drugs.
- Synthetic rubber.
- Varnish, paint, dyestuff.
- Cosmetics and perfumery.
- Detergents, soap.
- Paper, board.
- Synthetic and chemical fibres and yarns.
- Plastic materials and processed plastic articles.
- Tyres.
- Technical rubber items.
- Inorganic and organic chemicals.



ROMANIAN TYRES

1989 APR 06

COMFORT, SECURITY, LONG-RAGE ON ANY ROAD!

The Romanian tyre-manufacturing industry offers for export high quality products, under world-wide known trade marks Danubiana and **VICTORIA**

From the export list:

- Radial car tyres, steel belted — D210, D218, D310.
- Radial car tyres, textile belted — D91, D201, D202.
- Radial lorry tyres, steel belted and all-steel — D410, D510, D530.
- Lorry tyres, cross-ply — V78, V95, V122, D135, D136.
- Tyres for tractors and other agricultural machines, bias and radial construction.

EXPORTER:

DANUBIANA — Foreign Trade Company

Bucharest — Romania ● 10, Republicii Blvd. ● P.O.B.: 1—74
Phone: 15.60.51/15.60.52 ● Telex: 11184/11697 Danex-R

10 .88

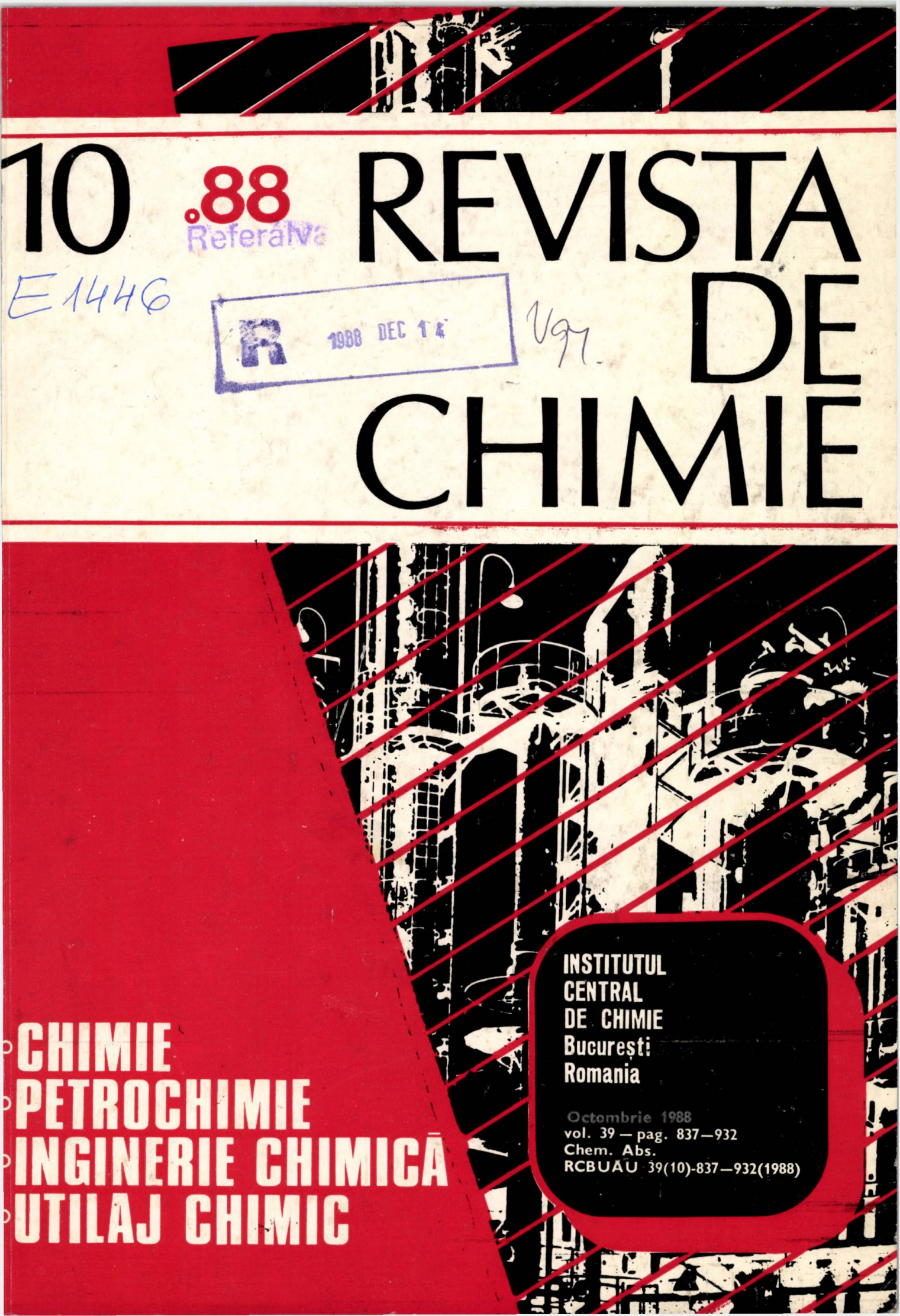
Referativa

REVISTA DE CHIMIE

E 1446

R 1988 DEC 14

Vg.



- CHIMIE
- PETROCHIMIE
- INGINERIE CHIMICĂ
- UTILAJ CHIMIC

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
Romania

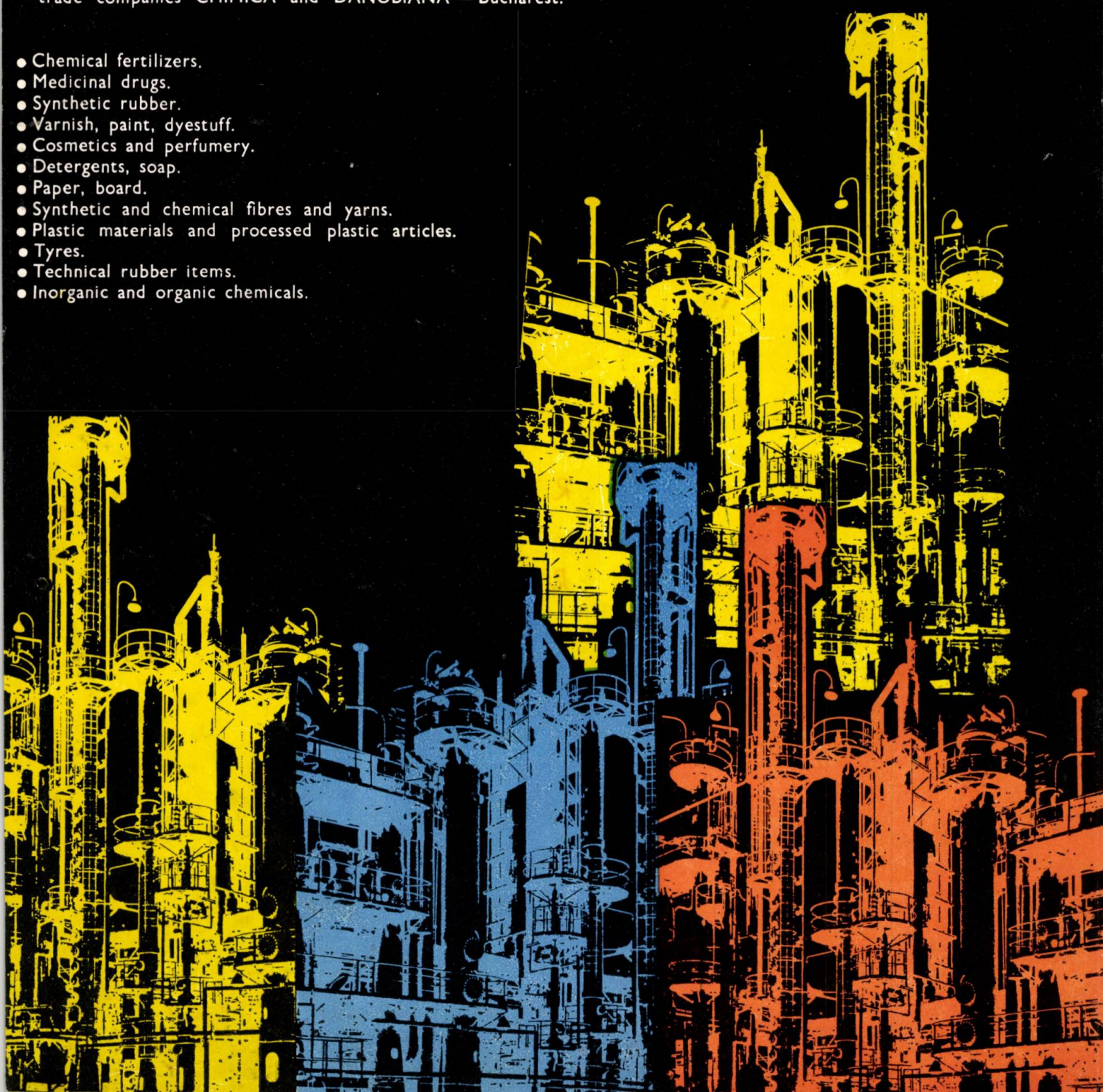
Octombrie 1988
vol. 39 — pag. 837—932
Chem. Abs.
RCBUAU 39(10)-837—932(1988)

Romanian chemical and petrochemical industry

present on over 80 markets world-wide!

– 20 per cent of the overall national industrial output.
– 17 per cent of the country's exports.
– Development, diversification, modernization.
– Superior rendering valuable of raw materials.
– Wide-range, high quality products exported through the foreign trade companies CHIMICA and DANUBIANA – Bucharest.

- Chemical fertilizers.
- Medicinal drugs.
- Synthetic rubber.
- Varnish, paint, dyestuff.
- Cosmetics and perfumery.
- Detergents, soap.
- Paper, board.
- Synthetic and chemical fibres and yarns.
- Plastic materials and processed plastic articles.
- Tyres.
- Technical rubber items.
- Inorganic and organic chemicals.



REVISTA DE CHIMIE

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

MŰSZAKI INFORMÁCIÓS SZÁMÍTÓGÉP ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR

octombrie 1988
vol. 39, pag. 837—932
Chem. Abs.:
RCBUAU 39 (10) 837—932 (1988)

10

COLEGIUL DE REDACŢIE

MARIA IONESCU (preşedinte); GAVRIL MUSCĂ (vicepreşedinte); SEVER ŞERBAN (vicepreşedinte).
FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI; MIHAI ELIAN; EMIL GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA; IONEL HAIDUC; VALERIU JINESCU; DIAMANTA LAUDONIU; CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; BUJOR OLTEANU; NICOLAE POPOVICI; IULIU RUŢĂ; CONSTANTIN SÂRBU; TEODOR ŞUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); VICTORIA ANTONIU (secretar principal de redacţie); CAMELIA SUCIU (redactor)

Al III-lea Congres Naţional de Chimie 840

Cuvîntarea tovarăşei academician doctor inginer Elena Ceauşescu 841

I. SEBE şi M. MICU
Pigmenţi organici derivaţi de naftol AS-RS 850

L. BEU, Ş. FETTI, D. BREAZU, G. BORA şi O. PETREAN
Algoritm pentru determinarea condiţiilor optime în sinteza unui medicament antireumatic 852

C. ONISCU şi E. HOROBA
Studiul procesului de obţinere a esterului *n*-propilic al acidului *p*-hidroxibenzoic 855

A. POPA, C. LUCA şi G. MIHĂILĂ
Noi tipuri de compuşi de incluziune. II. Clatraţi ai benzenului hexasubstituit „Hexa-Hosts" 859

M. MARC şi C. LITEANU
Concentrarea acidului fosforic de extracţie prin distilare azeotropă 866

T. RUGINĂ, L. SĂCĂRESCU şi M. GAŞPAR
Echilibrul lichid—vapori pentru sistemele binare $Me_3SiCl(1)$—$MeSiCl_3(2)$, $SiCl_4(1)$—$MeSiCl_3(2)$, $SiCl_4(1)$—Me_3SiCl 869

V. COCHECI, E. GERASIMOU, C. CSUNDERLIK L. COTARCĂ şi A. NOVAC
Stabilitatea soluţiilor apoase de ozon 872

S. PETRESCU şi R. Z. TUDOSE
Transfer de masă la dizolvarea solidelor. II. Tehnica sedimentării—modelare 876

A. DUCA, D. BÎLBĂ şi D. BEJAN
Polarografia acidului tioglicolic şi 3-mercaptopropionic 881

E. M. PICĂ
Compararea concentraţiilor de oxigen dizolvat, determinat cu senzorul de oxigen cu membrană şi cu metoda Winkler 888

V. DEACONEASA şi L. PATRON
Factorii ce intervin în determinarea gaz-cromatografică a hidrocarburilor C_1—C_4 din oxigenul lichid 891

V. ELIU-CEAUŞESCU şi C. DRUGĂRIN
Determinarea indicilor de retenţie prin interpolare cu ajutorul funcţiilor spline cu ajustare 897

S. JITIAN
Studiul elipsometric al acoperirilor protectoare de polimeri pe metale 900

G. D. PASAT
Încărcarea hidrodinamică a amenajărilor interioare. II. Starea de tensiuni din şicanele radiale 904

• Biotehnologie 919 • Cronică 840 • Documentare 921 • Noutăţi pe meridiane 909
• Recenzii 854, 880, 890

CONTENTS

The 3rd National Congress of Chemistry 840

Address by Academician Doctor Engineer Elena Ceaușescu 841

I. SEBE, M. MICU

Organic Pigments — AS-RS Napthol Derivatives 850

L. BEU, Ș. FETTI, D. BREAZU, G. BORA, O. PETREAN

Algorithm for the Determination of Optimal Qualities in the Synthesis of an Antirheumatic Drug 852

C. ONISCU, E. HOROBA

Study of the Manufacturing Process of the *n*-Propyl Ester of the *p*-Hydroxibenzoic Acid 855

A. POPA, C. LUCA, G. MIHĂILĂ

New Types of Inclusion Compounds. II. Inclusion Complexes of the "Hexa-Hosts" Hexasubstituted Benzene 859

M. MARC, C. LITEANU

Concentration of the Phosphoric Acid Extracted by Azeotropic Distillation 866

T. RUGINĂ, L. SĂCĂRESCU, M. GAȘPAR

Liquid-Vapour Equilibrium for $Me_3SiCl(1) - MeSiCl_3(2)$, $SiCl_4(1) - MeSiCl_3(2)$, $SiCl_4(1) - Me_3SiCl$ Binary Systems 869

V. COCHECI, E. GERASIMOU, C. CSUNDERLIK, L. COTARCĂ, A. NOVAC

Stability of Ozone Aqueous Solutions 872

S. PETRESCU, R. Z. TUDOSE

Mass Transfer at the Solving of Solids. II. Modelling Settling Technique 876

A. DUCA, D. BÎLBĂ, D. BEJAN

Polarography of Thioglycolic and 3-Mercaptopropionic Acid 881

E. M. PICĂ

Comparison of the Solved Oxygen Concentrations Determined by Oxygen Sensors with Membrane and by the Winkler Calibration 888

V. DEACONEASA, L. PATRON

Factors Influencing the Gas-Chromatographic Determination of C_1-C_4 Hydrocarbons in Liquid Oxygen 891

V. ELIU-CEAUȘESCU, C. DRUGĂRIN

Determination of Retention Indexes by Interpolation with Adjustable Splines 897

S. JITIAN

Ellipsometric Study of Polymer Coatings on Metals 900

G. D. PASAT

Hydrodynamic Load of Inner Arrangements. II. Stress State in Radial Baffles 904

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

СОДЕРЖАНИЕ

III Национальный Конгресс по Химии 840

Выступление академика доктора инженера Елены Чаушеску 841

И. СЭБЭ, М. МИКУ

Органические пигменты производные нафтола 850

Л. БЭУ, Ш. ФЕТТИ, Д. БРЯЗУ, Г. БОРА, О. ПЕТРЯН

Алгорифм для определения оптимальных условий синтеза антиревматического лекарства 852

К. ОНИСКУ, Е. ХОРОБА

Изучение процесса получения н-пропилового эфира п-оксибензойной кислоты 855

А. ПОПА, К. ЛУКА, Г. МИХЭИЛЭ

Новые типы соединений включения. II. Клатраты гексазамещенного бензола « Гекса-Гостс » 859

М. МАРК, К. ЛИТЯНУ

Концентрирование экстракционной фосфорной кислоты путём азеотропной перегонки 866

Т. РУДЖИНЭ, Л. СЭКЭРЕСКУ, М. ГАШПАР

Равновесие жидкость-пар в бинарных системах $Me_3SiCl(1) - MeSiCl_3(2)$, $SiCl_4(1) - MeSiCl_3(2)$, $SiCl_4(1) - Me_3SiCl$ 869

В. КОКЕЧЬ, Э. ГЕРАСИМОУ, К. ЧУНДЕРЛИК, Л. КОТАРКЭ, А. НОВАК

Устойчивость водных растворв оозона 872

С. ПЕТРЕСКУ, Р. З. ТУДОСЕ

Перенос массы при растворении твёрдых тел. II. Техника седиментации — моделирование 876

А. ДУКА, Д. БЫЛБЭ, Д. БЕЖАН

Полярография тиогликолевой и 3-меркаптопропионовой кислоты 881

Е. М. ПИКЭ

Сравнение концентраций кислорода, определённых при калибровке мембранных сенсоров кислорода для жидкостей и калибрование по методу Винклера 888

В. ДЯКОНЯСА, Л. ПАТРОН

Изучение факторов, оказывающих воздействие на газ-хроматографическое определение углеводородов C_1—C_4 в жидком кислороде 891

В. ЕЛИУ-ЧАУШЕСКУ, К. ДРУГЭРИН

Определение показателей ретенции путём интерполирования при помощи сплинных функций с юстированием 897

С. ЖИТИАН

Эллипсометрическое изучение полимерных защитных покрытий на металлах 900

Г. Д. ПАСАТ

Гидродинамическая загрузка внутренних устройств. II. Состояние напряжений в радиальных перегородках 904

Желающие вступить в переписку авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România

INHALT

Der III. Nationalkongress für Chemie 840

Rede der Akademiemitglied Doktor Ingenieur Elena Ceauşescu 841

I. SEBE, M. MICU

Von Naphtol AS-RS anfallende organische Pigmente 850

L. BEU, Ş. FETTI, D. BREAZU, G. BORA, O. PETREAN

Algorhytmus für die Bestimmung der optimalen Bedingungen bei der Synthese eines antirheumatischen Arzneimittels 852

C. ONISCU, E. HOROBA

Untersuchung des Herstellungsprozesses von *p*-Hydroxybezoinsäure-*n*-propylester 855

A. POPA, C. LUCA, G. MIHĂILĂ

Neue Typen von Einschlussverbindungen. II. Klatrate von hexasubstituiertem Benzol „Hexa-Hosts" 859

M. MARC, C. LITEANU

Anreicherung der Extraktionsphosphorsäure durch azeotrope Destillation 866

T. RUGINĂ, L. SĂCĂRESCU, M. GAŞPAR

Das Flüssigkeits-Dampf-Gleichgewicht für die binären Systeme Me-SiCl(1) — $MeSiCl_3$(2), $SiCl_4$(1) — $MeSiCl_3$(2), $SiCl_4$(1) — Me_3SiCl 869

V. COCHECI, E. GERASIMOU, C. CSUNDERLIK, L. COTARCĂ, A. NOVAC

Stabilität der wässerigen Ozonlösungen 872

S. PETRESCU, R. Z. TUDOSE

Massenübertragung bei der Lösung der Feststoffe. II. Die Technik der Modellsedimentation 876

A. DUCA, D. BÎLBĂ, D. BEJAN

Polarographie der Thyoglykol- und der 3-Mercaptopropionsäure 881

E. M. PICĂ

Vergleich der bei der Eichung der Sauerstoff-Fühler mit Membran für Flüssigkeiten und bei der Eichung durch Winkler-Methode festgestellten Sauerstoffkonzentrationen 888

V. DEACONEASA, L. PATRON

Untersuchung der bei der gas-chromatographischen Bestimmung der C_1—C_4-Kohenwasserstoffe aus dem flüssigen Sauerstoff auftretenden Faktoren 891

V. ELIU-CEAUŞESCU, C. DRUGĂRIN

Bestimmung der Verweilindices durch Interpolation mit Hilfe der Splinfunktionen mit Justierung 897

S. JITIAN

Elypsometrische Untersuchung der Schutzbeschichtungen von Polymeren auf Metallen 900

G. D. PASAT

Hydrodynamische Belastung der Inneneinrichtungen. II. Der Spannungszustand aus den radialen Leitwänden 904

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

SOMMAIRE

Le III-ème Congrès National de Chemie 840

Discours de l'académicien docteur ingénieur Elena Ceauşescu 841

I. SEBE, M. MICU

Pigments organiques dérivés du naphtol AS-RS 850

L. BEU, Ş. FETTI, D. BREAZU, G. BORA, O. PETREAN

Algorithme pour la détermination des conditions optimales dans la synthèse d'un médicament antireumatique 852

C. ONISCU, E. HOROBA

Etude du processus d'obtention de l'esther *n*-propylique de l'acide *p*-hydroxybenzoïque 855

A. POPA, C. LUCA, G. MIHĂILĂ

Nouveaux types de composés d'inclusion. II. Clathrates du benzène hexasubstitué « Hexa-Hosts » 859

M. MARC, C. LITEANU

Concentration de l'acide phosphorique d'extraction par distillation azéotrope 866

T. RUGINĂ, L. SĂCĂRESCU, M. GAŞPAR

Equilibre liquide-vapeurs pour systèmes binaires Me_3SiCl(1) — $MeSiCl_3$(2), $SiCl_4$(1) — $MeSiCl_3$(2), $SiCl_4$(1) — Me_3SiCl 869

V. COCHECI, E. GHERASIMOU, C. CSUNDERLIK, L. COTARCĂ A. NOVAC

Considérations sur la stabilité des solutions aqueuses d'ozone 872

S. PETRESCU, R. Z. TUDOSE

Transfer de masse à la dissolution des solides. II. Technique de la sédimentation — simulation 876

A. DUCA, D. BÎLBĂ, D. BEJAN

Polarographie de l'acide thioglycolique et 3-mercaptopropionique 881

E. M. PICĂ

Comparaison des concentrations d'oxygène déterminées à l'étalonnage pour liquides des sensors d'oxygène à membrane et étalonnage à méthode Winkler 888

V. DEACONEASA, L. PATRON

Etudes sur les facteurs qui interviennent dans la détermination gaz-chromatographique des hydrocarbures C_1-C_4 de l'oxygène liquide 891

V. ELIU-CEAUŞESCU, C. DRUGĂRIN

Détermination des indices de retention par interpolation à l'aide des fonctions type Spline à ajustage 897

S. JITIAN

Etude élipsométrique des revêtements protecteurs de polymères sur métaux 900

G. D. PASAT

Charge hydrodynamique des aménagements intérieurs. II. Etat de tensions des chicanes radiales 904

Les personnes désirant se mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202, România

Al III-lea Congres Național de Chimie

În perioada 21—24 septembrie a.c. la București au avut loc lucrările celui de-al III-lea Congres Național de Chimie, important forum științific care a dezbătut, în lumina hotărîrilor Congresului al XIII-lea și Conferinței Naționale ale P.C.R., a orientărilor secretarului general al partidului, președintele Republicii, tovarășul Nicolae Ceaușescu, probleme de deosebită însemnătate pentru creșterea contribuției industriei și cercetării chimice românești la progresul neîntrerupt al economiei naționale.

Desfășurat sub competenta îndrumare și directa conducere a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, prim viceprim-ministru al guvernului, președintele Consiliului Național al Științei și Învățămîntului, Congresul Național de Chimie a dat o nouă orientare, de largă perspectivă, privind modernizarea și perfecționarea activității de producție și cercetare în chimie, ținînd seama de noile cuceriri ale științei și tehnicii.

La deschiderea lucrărilor, în prezidiul Congresului împreună cu tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu au luat loc miniștri, alți membri ai guvernului, reprezentanți ai vieții noastre științifice.

La lucrări au participat academicieni, alți oameni de știință, cercetători, cadre didactice din învățămîntul superior de profil, specialiști din combinate și întreprinderi chimice.

Au luat parte, ca invitați, oameni de știință, cercetători și specialiști în domeniul chimiei, reprezentanți ai unor prestigioase instituții științifice și de învățămînt din numeroase țări ale lumii.

În asentimentul tuturor participanților la Congres, tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu i-a fost adresat un respectuos salut, împreună cu cele mai calde mulțumiri, pentru prezența la Congres, de către tovarășul Ion Ursu, prim-vicepreședinte al Comitetului Național pentru Știință și Tehnologie. A fost adresat, totodată, un cald și cordial salut oaspeților de peste hotare, tuturor celor prezenți.

Participarea tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu la lucrările Congresului Național de Chimie — a subliniat vorbitorul — reprezintă o nouă și elocventă dovadă a interesului și sprijinului deosebit pe care conducerea României socialiste, personal secretarul general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii, tovarășul Nicolae Ceaușescu, le manifestă față de rolul industriei chimice în dezvoltarea economiei naționale, față de știință, tehnologie și învățămînt, ca forțe esențiale ale producției și ale culturii contemporane, care au cunoscut în țara noastră, în cei 23 de ani ai Epocii parcurse de la cel de-al IX-lea Congres al partidului, un avînt fără precedent. Îngăduiți-ne să folosim acest prilej — a spus vorbitorul — pentru a vă ruga să transmiteți conducătorului iubit al partidului și statului expresia celei mai vii recunoștințe pentru tot ceea ce face spre propășirea țării și binele poporului, împreună cu angajamentul nostru de a munci mai mult și mai bine, în spiritul orientărilor pe care ni le-a dat, pentru transpunerea exemplară în viață a programelor aprobate de Congresul al XIII-lea și Conferința Națională ale partidului.

S-a relevat că această manifestare devenită tradițională — Congresul Național de Chimie — constituie un forum reprezentativ al industriei chimice, ramură cu un mare aport la dezvoltarea generală a țării, la formarea venitului național, la participarea susținută a României la circuitul mondial de valori. La afirmarea chimiei, ca ramură de frunte a economiei țării — a arătat vorbitorul —, o contribuție de cea mai mare importanță o aduce activitatea exemplară, multilaterală, a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu. Savant de largă recunoaștere internațională, autor al unei opere științifice pe tărîmul chimiei ce a văzut lumina tiparului pe cele mai diverse meridiane — bucurîndu-se de unanima prețuire a specialiștilor —, personalitate puternic angajată în transpunerea în viață a politicii de colaborare și pace a României socialiste, prin înaltele funcții de partid și de stat ce i s-au încredințat în virtutea bogatei sale experiențe în munca politică și lupta revoluționară, tovarășa Elena Ceaușescu a participat neobosit la puternica dezvoltare și modernizare pe care le-a cunoscut în anii noștri chimia românească. În programul științific al acestui Congres avem, de altfel, bucuria deosebită de a recunoaște un mare număr de orientări, teme și direcții de lucru, lucrări și realizări concrete, instituții și colective de profil care își datorează nemijlocit existența distinsului om de știință român. Tovarășei Elena Ceaușescu îi aparține însăși inițiativa convocării periodice a acestui for științific de seamă — Congresul Național de Chimie.

În numele participanților, tovarășei Elena Ceaușescu i-a fost adresată rugămintea respectuoasă de a inaugura lucrările Congresului.

Tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu, prim viceprim-ministru al guvernului, președintele Consiliului Național al Științei și Învățămîntului, președintele Consiliului Științific al Institutului Central de Chimie, a rostit cuvîntarea de deschidere a celui de-al III-lea Congres Național de Chimie.

Cuvîntarea a fost urmărită cu viu interes și subliniată cu îndelungi aplauze.

Exprimînd călduroase mulțumiri tovarășei Elena Ceaușescu pentru cuvîntare, tovarășul Ion Ursu a subliniat că pentru toți cei ce-și desfășoară activitatea în domeniul chimiei — în producție, cercetare, inginerie tehnologică, în învățămînt — orientările și îndemnurile formulate se vor constitui într-un adevărat program al activității viitoare, consacrată înfăptuirii întocmai a sarcinilor încredințate, a obiectivelor de dezvoltare economico-socială a țării. S-a afirmat convingerea că mesajul profund umanist adresat chimiștilor, savanților și specialiștilor din toate sectoarele, oamenilor de știință de pretutindeni, va transmite cu vigoare în lume dorința de bună înțelegere, de colaborare și pace a României socialiste, a conducătorului partidului și statului nostru, tovarășul Nicolae Ceaușescu.

În continuarea ședinței a luat cuvîntul tovarășul Ion M. Nicolae, ministrul industriei chimice și petrochimice.

În numele conducerii ministerului, vorbitorul a adresat tovarășei Elena Ceaușescu un respectuos omagiu și cele mai calde mulțumiri pentru indicațiile deosebit de prețioase cuprinse în cuvîntarea rostită la deschiderea lucrărilor Congresului.

S-a relevat că prin punerea în funcțiune, în ultimii 23 de ani, a peste 1250 obiective, industria chimică și petrochimică românească a înregistrat, în fiecare cincinal, ritmuri de creștere constant mai ridicate decît cele obținute pe ansamblul industriei. În comparație cu anul 1965, producția în acest an a sporit de aproape 9 ori, cu un ritm mediu anual de creștere de peste 10,5 la sută. Chimia și petrochimia contribuie cu circa 25 la sută la exportul țării, produsele românești fiind prezente astăzi în peste 100 de țări.

Toate acestea, a subliniat vorbitorul, reflectă cu putere preocuparea statornică a secretarului general al partidului, președintele Republicii, tovarășul Nicolae Ceaușescu, pentru edificarea unei industrii chimice moderne, de înalt randament, în măsură să contribuie tot mai susținut la satisfacerea cerințelor economiei naționale, să participe tot mai intens și eficient la schimburile externe, la cooperarea economică și tehnico-științifică internațională.

O contribuție esențială la realizările obținute au avut-o prestigioasa operă științifică a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, precum și vasta sa activitate în sfera organizării și coordonării muncii pe tărîmul științei, învățămîntului și culturii.

Asigurăm pe secretarul general al partidului, tovarășul Nicolae Ceaușescu, pe dumneavoastră, mult stimată tovarășă academician doctor inginer Elena Ceaușescu, că vom face totul pentru realizarea sarcinilor ce ne-au fost trasate, pentru aducerea la îndeplinire a indicațiilor date în deschiderea lucrărilor Congresului, a arătat vorbitorul.

Lucrările Congresului Național de Chimie s-au desfășurat în plen și în 11 secții.

Au fost prezentate un număr de 87 conferințe, 850 comunicări și 958 comunicări afișate. Lucrările prezentate au fost de înaltă ținută științifică, multe dintre ele cu posibilități multiple de aplicare în practica industrială. Altele au

MIHAIL FLORESCU

(Continuare în pag. 844)

CUVÎNTAREA TOVARĂȘEI ACADEMICIAN DOCTOR INGINER ELENA CEAUȘESCU

Stimați tovarăși,

Cel de-al III-lea Congres Național de Chimie reprezintă un eveniment de însemnătate deosebită pentru toți oamenii muncii din domeniul chimiei, care, la fel ca întregul nostru popor, acționează cu toată hotărîrea pentru îndeplinirea în cele mai bune condiții a planurilor și programelor de dezvoltare economico-socială, a hotărîrilor Congresului al XIII-lea și Conferinței Naționale ale partidului, a Programului de făurire a societății socialiste multilateral dezvoltate și de înaintare a patriei noastre spre comunism.

La începerea lucrărilor marelui forum democratic al chimiei românești, am deosebita plăcere ca, în numele președintelui Republicii Socialiste România, tovarășul Nicolae Ceaușescu, al guvernului și al conducerii Consiliului Național al Științei și Învățămîntului, să vă adresez dumneavoastră, tuturor participanților la congres, un salut călduros și cele mai bune urări. *(Aplauze puternice, prelungite).*

Congresul Național de Chimie urmează să analizeze într-un spirit de înaltă exigență și răspundere stadiul actual al chimiei românești, activitatea desfășurată în industrie și cercetarea chimică și să stabilească măsurile necesare în vederea înfăptuirii programelor de organizare științifică și modernizare, de ridicare la un nivel înalt a calității și eficienței, în vederea creșterii mai puternice a contribuției chimiei la dezvoltarea economico-socială a patriei noastre.

După cum este bine cunoscut, în anii construcției socialiste, îndeosebi după Congresul al IX-lea al partidului, au fost obținute realizări de însemnătate istorică în dezvoltarea forțelor de producție, în ridicarea nivelului de trai material și spiritual al poporului. România s-a transformat dintr-o țară slab dezvoltată, într-un stat industrial-agrar, cu o industrie modernă, puternică, organizată pe baza celor mai noi cuceriri ale științei și tehnicii, cu o agricultură socialistă în plină dezvoltare. S-au dezvoltat puternic învățămîntul, știința, cultura — factori fundamentali pentru făurirea cu succes a socialismului, pentru progresul multilateral al întregii țări.

Odată cu dezvoltarea puternică a industriei, chimia a cunoscut un ritm dintre cele mai înalte de creștere a producției. În anii construcției socialiste și, îndeosebi în ultimii 20 de ani, s-au realizat mari centre și combinate industriale, amplasate practic, în toate zonele țării. Se poate afirma că industria chimică românească cuprinde toate sectoarele moderne ale chimiei și ocupă un loc important în întreaga dezvoltare economico-socială a patriei noastre. Industria

chimică românească produce astăzi circa 20 la sută din întreaga valoare a producţiei-marfă industriale şi satisface în cea mai mare măsură cerinţele economiei naţionale, ale întregii ţări.

Dezvoltarea puternică a industriei şi economiei româneşti — deci şi a industriei chimice — este rezultatul politicii juste a partidului nostru care, aplicînd în mod creator legităţile generale şi principiile socialiste, a acţionat în strînsă concordanţă cu realităţile din ţara noastră.

În mod deosebit trebuie subliniate eforturile realizate după Congresul al IX-lea al partidului, prin alocarea a circa o treime din venitul naţional pentru fondul de dezvoltare. Pe această bază s-au putut realiza marile centre şi platforme industriale — inclusiv chimice — s-a asigurat progresul multilateral al patriei noastre socialiste.

Dispunem de o puternică industrie chimică, în stare să satisfacă în cele mai bune condiţiuni cerinţele actuale şi de perspectivă ale dezvoltării economico-sociale a patriei, să aibă un rol tot mai important în întreaga dezvoltare şi ridicare continuă a nivelului de trai material şi spiritual a poporului.

Un rol de importanţă deosebită în dezvoltarea economico-socială, deci şi a industriei chimice, au avut ştiinţa, învăţămîntul, care, în anii socialismului, au cunoscut o puternică dezvoltare şi au avut o contribuţie determinantă în realizarea tuturor planurilor şi programelor de dezvoltare economico-socială. Putem afirma cu tărie că realizările pe care le-am obţinut nu ar fi putut fi înfăptuite fără dezvoltarea puternică a învăţămîntului, a cercetării ştiinţifice în patria noastră.

Congresul Naţional de Chimie are loc la jumătatea celui de-al 8-lea plan cincinal, care trebuie să asigure realizarea obiectivelor strategice stabilite de Congresul al XIII-lea privind trecerea României la un nou stadiu de dezvoltare, realizarea unei noi calităţii a muncii şi vieţii, trecerea la dezvoltarea intensivă în toate sectoarele, pe baza celor mai noi cuceriri ale revoluţiei tehnico-ştiinţifice şi a noii revoluţii agrare.

În prima jumătate a actualului cincinal au fost obţinute realizări de seamă în toate sectoarele de activitate. Aş dori să menţionez, în mod deosebit, continuarea dezvoltării industriei chimice, perfecţionarea şi modernizarea producţiei, ridicarea calităţii, a nivelului tehnic, creşterea rentabilităţii.

Aşa cum s-a subliniat în şedinţele Comitetului Politic Executiv, în Tezele din aprilie, este necesar să concentrăm toate eforturile pentru a lichida cu desăvîrşire unele lipsuri şi stări de lucruri negative, pentru înfăptuirea neabătută a programelor de organizare ştiinţifică şi modernizare a producţiei, de realizare, în toate sectoarele, a principiilor autoconducerii, autogestiunii, de înfăptuire consecventă a programelor de înaltă eficienţă economică.

Stimaţi tovarăşi,

Pornind de la stadiul actual al chimiei româneşti, de la puternica bază tehnico-materială şi puternicul potenţial al sutelor de mii de oameni ai muncii, inclusiv al cercetării ştiinţifice din chimie, Congresul Naţional de Chimie trebuie să dea o nouă orientare, de largă perspectivă privind modernizarea şi perfecţionarea activităţii de producţie şi de cercetare în chimie, ţinînd seama de cerinţele economiei naţionale, ale noilor cuceriri ale ştiinţei şi tehnicii.

Este necesar să se asigure folosirea tot mai bună a mijloacelor tehnico-materiale şi a forţei umane, realizîndu-se o creştere a producţiei pe actualele capacităţi cu cel puţin 50 la sută, în următorii 3—4 ani.

În acest sens, trebuie să se treacă cu toată hotărîrea la înfăptuirea neabătută a programelor de organizare şi modernizare în toate ramurile chimiei, să se acţioneze cu mai multă hotărîre în elaborarea şi introducerea de noi tehnologii care să ducă la o reducere substanţială a consumurilor materiale şi energiei, la valorificarea superioară a materiilor prime, la ridicarea calităţii şi îmbunătăţirea caracteristicilor fizico-chimice ale tuturor produselor.

În acelaş timp, este necesar să se acorde o atenţie mai mare organizării ştiinţifice a întreprinderilor, creşterii productivităţii muncii în toate sectoarele de activitate.

Sînt necesare măsuri hotărîte pentru întărirea răspunderii, ordinii şi disciplinei, în vederea asigurării bunei funcţionări a tuturor capacităţilor de producţie, realizării la timp a reparaţiilor şi celorlalte măsuri privind buna întreţinere şi funcţionare a tuturor instalaţiilor.

O atenţie deosebită trebuie acordată problemelor legate de creşterea eficienţei şi rentabilităţii, aplicării ferme a principiilor autoconducerii, autogestiunii, creşterii răspunderii organelor democratice, a consiliilor oamenilor muncii, a adunărilor generale, astfel încît toţi oamenii muncii din chimie, în calitatea lor de proprietari, producători şi beneficiari, să acţioneze cu întreaga răspundere pentru buna gospodărire a mijloacelor încredinţate de popor spre administrare, să asigure dezvoltarea continuă a industriei chimice conform cerinţelor dezvoltării moderne, echilibrate a întregii economii naţionale.

În realizarea tuturor obiectivelor, cercetarea ştiinţifică trebuie să acţioneze în strînsă conlucrare cu producţia, cu învăţămîntul, în vederea elaborării de noi tehnologii, să asigure perfecţionarea produselor şi crearea de noi produse cu caracteristici superioare pentru toate sectoarele de activitate.

Atît cercetarea din domeniul chimiei organice, cît şi din chimia anorganică, trebuie să acorde o atenţie deosebită valorificării superioare a materiilor prime şi realizării de noi produse cu caracteristici superioare care să ducă la reducerea consumurilor de materiale şi energie, la ridicarea calităţii producţiei în toate sectoarele.

Este necesar să se acorde o atenţie mai mare realizării de noi catalizatori, noi procese de polimerizare cu caracteristici superioare, dezvoltării biotehnologiilor, extinderii procedeelor biochimice, de sinteză, valorificării biomasei şi altor materii.

Sînt încă multe domenii în care cercetarea chimică poate şi trebuie să aducă o contribuţie de impor-

tanță deosebită în realizarea de noi materiale cu caracteristici superioare necesare pentru celelalte sectoare ale economiei naționale.

În același timp, este necesar să se acorde o atenție sporită cercetării de perspectivă, fundamentale, să se asigure o bună repartizare a forțelor de cercetare, atît pentru soluționarea rapidă a problemelor imediate, cît și pentru cercetarea fundamentală, de perspectivă, avînd în vedere că sînt foarte multe domenii în care cercetarea chimică trebuie să realizeze noi descoperiri, noi materiale și noi produse cu caracteristici tot mai bune.

În nici un domeniu nu trebuie să se considere că am realizat totul. Dimpotrivă, să pornim de la faptul că ceea ce am realizat pînă acum trebuie să constituie baza pentru intensificarea cercetărilor, pentru noi cunoașteri, noi descoperiri.

Trăim o epocă de puternic avînt al științei și tehnicii, al cunoașterii umane în general. Prin esența sa, chimia însăși este o știință a noului, o știință revoluționară și trebuie să acționăm cu toată fermitatea pentru a ridica nivelul activității de cercetare științifică, pornind de la necesitatea unor noi și noi cuceriri și descoperiri în toate domeniile.

În același timp, este necesar să se acorde, în continuare, o atenție deosebită perfecționării activității de formarea cadrelor, de ridicarea nivelului de cunoștințe profesionale, tehnico-științifice ale tuturor oamenilor muncii din chimie, ca de altfel din toate sectoarele de activitate.

Trebuie să avem permanent în vedere că viitorul poporului nostru este strîns legat de ridicarea gradului general de cunoștiințe, de pregătire, de dezvoltarea puternică a științei.

Să facem astfel încît știința românească în general — deci și știința chimică — să aibă un rol tot mai important în întreaga dezvoltare a patriei, în făurirea societății socialiste multilateral dezvoltate, în realizarea comunismului în România. *(Aplauze puternice).*

Stimați tovarăși,

Punînd în centrul activității realizarea programelor de dezvoltare economico-socială, dezvoltarea puternică a chimiei, a cercetării științifice, este necesar, în același timp, să extindem larg colaborarea internațională, să asigurăm participarea activă a României la diviziunea internațională a muncii, la schimbul de valori materiale și spirituale.

În acest sens, trebuie să dezvoltăm mai puternic colaborarea cu țările socialiste membre în C.A.E.R., cu celelalte țări socialiste, cu țările în curs de dezvoltare, precum și cu țările capitaliste dezvoltate, cu toate statele lumii, fără deosebire de orînduire socială.

În întreaga noastră activitate trebuie să pornim ferm de la principiile deplinei egalități în drepturi, respectului independenței și suveranității naționale, neamestecului în treburile interne și avantajului reciproc.

Este necesar să participăm în toate domeniile — deci și în cel al chimiei — la realizarea programului de lungă durată, de colaborare, de specializare în activitatea de cercetare științifică și tehnologică, să extindem, totodată, cooperarea și specializarea în producție.

Cercetarea chimică românească va conlucra tot mai strîns cu institutele și oamenii de cercetare din diferite țări pentru a soluționa mai rapid, cu forțe comune, problemele noi, complexe, care se pun astăzi în fața cercetării științifice.

Apreciem participarea unui număr important de oameni de știință din alte țări la Congresul chimiei românești, ca o expresie a relațiilor de conlucrare existente și a dorinței de a intensifica colaborarea în cercetarea științifică dintre țările noastre.

În același timp, împreună cu întregul nostru popor, cercetarea chimică — ca, de altfel, întreaga noastră cercetare — acționează cu toată hotărîrea pentru o politică de pace, pentru dezarmare și, în primul rînd, pentru dezarmarea nucleară, pentru eliminarea definitivă a armelor nucleare și trecerea la dezarmarea convențională, la eliminarea armelor chimice și al oricăror arme de distrugere în masă.

Țara noastră este hotărîtă să acționeze cu toată fermitatea pentru realizarea unei politici noi, democratice, a unei lumi fără arme și fără războaie.

Acționăm cu toată hotărîrea pentru dezvoltarea colaborării cu toate țările din Europa, pentru încheierea cu succes a Conferinței de la Viena, care să dea o nouă perspectivă întăririi colaborării și conlucrării în toate domeniile, inclusiv în domeniul științei, cercetării.

Ne pronunțăm ferm pentru realizarea în Balcani a unei zone fără arme nucleare și chimice, fără baze militare, a colaborării pașnice în toate domeniile de activitate.

Ținînd seama de situația gravă a economiei mondiale și îndeosebi a țărilor în curs de dezvoltare, ne pronunțăm pentru soluționarea globală a problemelor subdezvoltării, pentru o nouă ordine economică mondială, pentru progresul economico-social al tuturor statelor și creșterea rolului științei în dezvoltarea economiei mondiale, în realizarea unor relații noi, de egalitate între toate statele lumii.

Oamenii de știință români sînt hotărîți să conlucreze tot mai strîns cu oamenii de știință de pretutindeni în vederea creșterii rolului acestora în realizarea unei politici noi, democratice, pentru triumful rațiunii, al păcii și colaborării între toate națiunile lumii.

În încheiere, aș dori să exprim încă o dată convingerea că lucrările celui de-al III-lea Congres Național de Chimie vor marca un moment de importanță deosebită în dezvoltarea chimiei românești, în sporirea contribuției și participării ei la dezvoltarea generală a țării, la înfăptuirea programelor de dezvoltare economico-socială și ridicare a patriei noastre pe noi culmi de progres și civilizație, de creștere continuă a bunăstării materiale și spirituale, de întărire a independenței și suveranității României. *(Vii aplauze).*

Urez deplin succes lucrărilor Congresului! *(Aplauze puternice, prelungite).*

(Continuare din pag. 840)

deschis noi direcții în orientarea cercetării fundamentale și aplicative în perioada următoare.

La Secția de chimia compușilor macromoleculari s-au evidențiat în mod deosebit lucrările din domeniul chimiei și tehnologiei elastomerilor sintetici, lucrări inițiate și coordonate nemijlocit de tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu.

Rezultate remarcabile au fost obținute în studiul polimerizării izoprenului cu sisteme catalitice pe bază de lantanide. Aceste cercetări care necesită profunde cunoștințe teoretice au deosebite implicații practice: cauciucul poliizoprenic obținut cu acești catalizatori de mare productivitate și selectivitate a atins performanțele cauciucului natural.

Un domeniu relativ nou în care cercetarea românească are deja priorități la nivel mondial este polimerizarea cu deschidere de ciclu a cicloolefinelor. Studiile teoretice care au avut ca obiectiv cunoașterea profundă a acestor procese s-au materializat în descoperirea unor catalizatori noi de mare performanță care vor fi aplicați curînd în practică.

În domeniul sintezei maselor plastice și a tehnopolimerilor s-au reliefat lucrările care au stat la baza unor tehnologii românești originale pentru realizarea de noi materiale cu proprietăți superioare.

Cercetările din domeniul fibrelor sintetice și materialelor peliculogene au fost axate pe obținerea unor noi produse și a unor noi sorturi superioare din punct de vedere calitativ.

Studiile întreprinse în domeniul prelucrării maselor plastice, a fibrelor și a elastomerilor au avut ca obiectiv elaborarea unor noi tehnologii perfecționate.

În Secția de chimie organică s-au dezbătut probleme referitoare la noii compuși chimici de sinteză fină în domeniul medicamentelor, coloranților, produselor cosmetice, feromonilor, biostimulatorilor, materialelor fotosensibile, intermediarilor polifuncționali, fotostabilizatori și inițiatori pentru industria materialelor plastice.

De un interes deosebit s-au bucurat lucrările referitoare la valorificarea superioară a materiilor prime de origine petrochimică, a extractelor vegetale și animale și a unor subproduse pentru medicamente, cosmetice, parfumerie, auxiliari organici.

S-au evidențiat probleme legate de tehnologii originale și de modernizarea celor existente în industria organică de sinteză, precum și de utilizarea unor noi catalizatori selectivi pentru procese de carboxilare, amonoliză, oxidare, etc. a unor catalizatori de transfer interfazic cu referire la continuitatea unor procese tehnologice.

S-au prezentat cercetări fundamentale de perspectivă privind relațiile structură — relativitate chimică — activitate biologică, elaborarea structurii unor noi compuși cu activitate biologică potențială, utilizînd tehnicile moderne de calcul, stereochimia și mecanismele de reacție ale proceselor fundamentale din chimia organică.

În Secția petrochimie și carbochimie au fost susținute lucrările axate în principal pe noi procese tehnologice de obținere a carburanților, lubrifianților, aditivilor și pe procesele petrochimice catalitice.

O serie de lucrări prezentate au vizat noi procedee de obținere a unor compuși oxigenați în scopul ameliorării cifrei octanice.

În domeniul prelucrării avansate a reziduurilor și agenților poluanți, lucrările expuse au relevat dezvoltarea schemelor complexe de rafinării, prin implementarea procesului de hidrodesulfurare și integrare a unor procese termocatalitice în schemele de prelucrare.

Un element de noutate l-a constituit tehnologia de hidrodeparafinare a produselor grele.

Lucrările privind lubrifianții s-au referit în mod deosebit la ameliorarea unor indici de calitate și la rezolvarea unor probleme ridicate de utilajele aflate în exploatare în economie.

Lucrările prezentate au avut ca prim obiectiv lărgirea bazei de materii prime, olefine și aromate, modernizarea fluxurilor tehnologice și fundamentarea teoretică a proceselor catalitice pentru conversia hidrocarburilor.

La Secția chimie anorganică — s-au prezentat lucrări referitoare la utilizarea unor noi produse anorganice în procesele industriale, precum și preocuparea pentru ridicarea nivelului calitativ și al eficienței unor procese existente în exploatarea curentă, și de asemenea lucrări care au avut drept obiectiv valorificarea unor minereuri cu conținut redus de substanțe utile, utilizarea de noi produse ceramice și pulberi metalice.

O serie de lucrări au evidențiat participarea chimiei anorganice la realizarea materialelor compozite.

Lucrările prezentate în cadrul Secției chimie fizică au abordat o tematică largă din domeniul chimiei fizice în cadrul cercetării fundamentale, al celei aplicative, tehnologice și de dezvoltare.

Comunicările au fost expresia unei activități susținute de cercetare, cu utilizarea unor tehnici moderne experimentale și teoretice cu o frecventă implicare a calculatoarelor electronice în prelucrarea, modelarea și simularea proceselor chimice studiate. Discuțiile purtate au adus numeroase completări utile. Au fost abordate teme de cercetare fundamentală din chimie privind echilibrele chimice și fizice, termochimie, chimia silicaților, structura moleculară și electronică cinetica chimică, fotochimică și radiochimică, studiul fazelor, al soluțiilor și sistemelor disperse, transporturi prin membrane.

Masa rotundă cu tema „Stadiul actual și perspective în chimia cuantică" a prilejuit un larg schimb de experiență între participanți în probleme privind tematica de cercetare, elaborarea și transferul de programe de calcul, modul de valorificare a rezultatelor, corelarea cercetărilor de chimie cuantică cu cele din alte domenii. S-a subliniat rolul cercetării fundamentale pentru progresul chimiei. S-a propus elaborarea unui program național de chimie cuantică și implicarea acestuia în domenii de largă perspectivă (cataliza chimică, cataliza eterogenă și cea enzimatică) fotosinteza, substanțele fiziologic-active, etc.

Lucrările prezentate în cadrul Secției cataliză și catalizatori au corespuns nivelului științific actual al domeniului pe plan mondial, tematica acestora încadrîndu-se în programul prioritar prevăzut pentru cincinalul în curs și de perspectivă. Lucrările s-au referit la: catalizatorii noi sau perfecționați ca de exemplu: catalizatorii pe bază de zeoliți sintetici; catalizatorii tip ferită sau cu structură spinelică, catalizatori bi- și multimetalici, catalizatori pe suport de grafit, biocatalizatori. Un număr important de lucrări se referă la catalizatorii privind dezvoltarea unor procese catalitice: conversia metanolului, hidrogenarea selectivă a CO, dehidrogenarea și oxidehidrogenarea unor hidrocarburi, oligomerizarea unor olefine, sinteza amoniacului, metanarea, reformarea metanului, conversia apei la hidrogen. S-a acordat o atenție deosebită cercetărilor asupra metodelor și tehnicilor de cercetare și de caracterizare a catalizatorilor în scopul selectării și optimizării producției acestora, cercetări fundamentale care se referă la cinetica proceselor eterogene, cît și la relații de interdependență între proprietăți și activitate în reacții specifice. S-au prezentat și discutat tehnologii de sinteză a catalizatorilor care vor intra în producție în viitorul apropiat și eficiența economică a exploatării catalizatorilor în reactoarele industriale, în condiții de productivitate optimă.

Lucrările din cadrul Secției electrochimie au acoperit principalele domenii ale electrochimiei fundamentale și aplicate, domenii în care se întreprind cercetări atît la noi în țară, cît și în străinătate, tehnologii electrochimice anorganice, electrosinteze organice, surse electrochimice de energie convențională și neconvențională, electrochimia sărurilor topite, cinetica proceselor de electrod în general și de electrodepunere în special, coroziune electrochimică, tehnici experimentale moderne, pentru studiul proceselor de electrod, electrochimia interfețelor dintre electroliți nemiscibili și a membranelor, conducerea și controlul pe calculator al proceselor electrochimice industriale.

Lucrările au suscitat un viu interes contribuind la un schimb eficient de experiență cu implicații majore în sectoarele economice de profil.

Prin nivelul științific ridicat și orientarea tematicii către problematica actuală și de perspectivă a sectoarelor econo-

mice comunicările Secției chimie analitică și controlul calității produselor, au stîrnit un viu interes, atrăgînd o largă participare a specialiștilor din cercetare, învățămînt și producție. Au fost prezentate și analizate ultimele realizări și introducerea acestora în practica curentă în domeniile: aparatură de analiză de concepție românească, senzori analitici pentru metode de laborator și control automat; metode specifice controlului de calitate în industriile de medicamente, coloranți, materiale plastice, ape reziduale și altele. S-au remarcat numeroase lucrări privind controlul materialelor de înaltă puritate.

O pondere importantă au avut lucrările cu caracter fundamental de deschidere către direcțiile viitoare ale chimiei analitice, ca: senzori biocatalitici, procese de recunoaștere moleculară de înaltă specificitate, procese de transport activ prin membrane selective, sisteme expert și de achiziție a informației analitice.

Au fost făcute numeroase propuneri pentru programele și prognozele etapei următoare de dezvoltare a chimiei analitice, a organizării controlului de calitate și activității de pregătire a cadrelor de specialiști în domeniu.

În cadrul Secției de biotehnologie, lucrările și discuțiile purtate au relevat stadiul și perspectivele acestui domeniu prioritar. Lucrări de mare interes și originalitate s-au referit la valorificarea biomasei bacteriene, fitomasei și biomasei de origine animală, la utilizarea microorganismelor în industria extractivă (recuperarea țițeiului din zăcăminte și extragerea metalelor din minereuri sărace). S-au dezbătut probleme referitoare la obținerea unor noi surse de energie, creșterea producției vegetale prin metode de inginerie genetică, realizarea de bioproduse și materiale cu aplicații în industria de biosinteză și chimico-farmaceutică, industria alimentară, medicină, agricultură.

Rezultatele obținute pe baza unor colaborări interdisciplinare atît în țară cît și în cadrul programului complex CAER, și a unor cooperări bi- și multilaterale cu alte țări au contribuit la creșterea nivelului științific, la un aport de originalitate românească, la implementarea în producție a cercetărilor.

Cercetările efectuate în domeniul obținerii produselor chimice din biomasă, program național prioritar, cu o largă colaborare internă și internațională și cu colaborare PNUD, prezentate în cadrul mesei rotunde „Produse chimice din biomasă", referitoare la obținerea alcoolului etilic prin fermentație continuă cu celule imobilizate, al hidrocarburilor prin gazeificarea biomasei celulozice și conversia gazelor de sinteză, a enzimelor, proteinelor și produselor de hidroliză a biomasei, au întrunit prin originalitate și efecte economice aprecierea unanimă a unor oameni de știință din U.R.S.S., S.U.A., R.D.G., Austria.

În cadrul Secției inginerie chimică lucrările prezentate au abordat probleme complexe de inginerie chimică rezultată din profilul variat ale industriei chimice și petrochimice, un deosebit accent punîndu-se pe tehnologii cu consum redus de energie, materii prime și materiale, preocupare care s-a regăsit și în lucrările celorlalte secții.

Aceasta a fost tratată atît într-o conferință care a stabilit cadrul general cît și în numeroase comunicări care au dezvoltat multiplele aspecte ale producerii economisirii și recuperării energiei în industria chimică și petrochimică.

Ca metodă eficientă de abordare a problemelor complexe din ingineria chimică majoritatea autorilor au folosit și prezentat lucrări utilizînd modelarea matematică.

Studiile de cinetică transfer de masă și termic ale căror rezultate s-au prezentat, își vor găsi utilitatea în aplicații la scară industrială.

Lucrările prezentate în cadrul Secției protecția mediului înconjurător au abordat o tematică largă cuprinzînd protecția calității apelor de suprafață, aerului și solului; tratarea apelor naturale în scopul obținerii apei potabile și de uz industrial; epurarea apelor reziduale și a gazelor nocive; recuperarea de produse utile din apele reziduale și gazele nocive; valorificarea deșeurilor solide, implicațiile evacuării și utilizării reziduurilor asupra mediului înconjurător; combaterea diferitelor tipuri de poluări (biologică, chimică, radioactivă, termică și prin agenți fizici).

Comunicările au fost expresia unei activități susținute de cercetare fundamentală și practică prin utilizarea tehnicilor experimental moderne.

Discuțiile purtate pe baza materialelor prezentate au adus o serie de completări utile și sugestii de continuare a unora dintre cercetările în curs de desfășurare și a posibilităților de aplicare la condițiile reale din țara noastră pentru asigurarea echilibrului ecologic.

Prin importanța tematicii abordate, prin nivelul înalt al dezbaterilor, desfășurate în spiritul hotărîrilor Congresului al XIII-lea și Conferinței Naționale ale P.C.R., al exigențelor și indicațiilor secretarului general al partidului, președintele Republicii, tovarășul Nicolae Ceaușescu, al Tezelor din aprilie, această manifestare științifică a marcat un moment de deosebită însemnătate în dezvoltarea chimiei românești, ramură de bază a economiei naționale.

Marele forum democratic al chimiei românești a dat expresie voinței tuturor celor ce lucrează în acest important domeniu de activitate de a face totul pentru ca știința și industria chimică să-și îndeplinească, în condiții tot mai bune, rolul în realizarea planurilor și programelor de dezvoltare economico-socială a patriei, de ridicare continuă a nivelului de trai material și spiritual al întregului popor, în înfăptuirea hotărîrilor și obiectivelor stabilite de Congresul al XIII-lea și Conferința Națională ale partidului.

În același timp reafirmînd hotărîrea de a întări conlucrarea pe plan internațional, participanții au adoptat în ultima ședință plenară, Apelul congresului adresat chimiștilor și oamenilor de știință de pretutindeni.

În încheierea lucrărilor, într-o atmosferă de puternică însuflețire și fermă angajare patriotică, revoluționară, participanții la Congresul Național de Chimie au adresat o telegramă tovarășului Nicolae Ceaușescu, secretarul general al Partidului Comunist Român președintele Republicii Socialiste România.

★

La Academia de Studii Social-Politice, unde au avut loc lucrările Congresului Național de Chimie, a fost organizată o expoziție. În cadrul acesteia a fost prezentat un mare număr de volume din opera tovarășului Nicolae Ceaușescu, contribuție de seamă la dezvoltarea creatoare a teoriei și practicii revoluționare, la îmbogățirea patrimoniului gîndirii social-politice a contemporaneității. A fost prezentată în întregime lucrarea „România pe drumul construirii societății socialiste multilateral dezvoltate", împreună cu volume ce cuprind pagini din gîndirea social-politică, filozofică, economică a conducătorului partidului și statului nostru.

În expoziție au fost prezentate lucrările tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu din domeniul chimiei, care reprezintă valoroase contribuții la dezvoltarea și aprofundarea cunoștințelor din acest domeniu de deosebită actualitate pe plan teoretic și tehnologic.

Au fost expuse, totodată, lucrări de specialitate, apărute de-a lungul timpului în țara noastră, care evidențiază bogatele tradiții ale școlii românești de chimie.

Cu ocazia lucrărilor acestui for științific a fost ilustrată — prin numeroase grafice, panouri și machete — dezvoltarea impetuoasă a chimiei românești, îndeosebi în perioada deschisă de Congresul al IX-lea al partidului.

TELEGRAMA ADRESATĂ TOVARĂȘULUI NICOLAE CEAUȘESCU

secretarul general al Partidului Comunist Român, președintele Republicii Socialiste România,

de participanții la cel de-al III-lea Congres Național de Chimie

Mult stimate și iubite tovarășe Nicolae Ceaușescu,

Participanții la cel de-al III-lea Congres Național de Chimie, prestigioasă manifestare a științelor și industriei chimice românești — for de dezbatere democratică a sarcinilor celor ce muncesc în țara noastră în aceste domenii și, totodată, de amplă comunicare și colaborare internațională —, evocînd bilanțul marilor realizări obținute pe tărîmul chimiei în cei 23 de ani ai glorioasei Epoci ce poartă numele dumneavoastră iubit, vă adresează, cu profund respect, prețuire și dragoste, cele mai alese sentimente de recunoștință pentru interesul și spirijinul fără seamăn pe care le-ați dedicat dezvoltării științei, tehnologiei și învățămîntului în patria noastră — ca factori de cea mai mare importanță în dezvoltarea multilaterală a patriei, în înfăptuirea mărețului Program al partidului nostru de făurire a societății socialiste multilateral dezvoltate și înaintare a României spre comunism.

Prin întreaga sa tematică, prin valorosul conținut al contribuțiilor științifice și dezbaterilor, congresul nostru a exprimat deplina angajare a celor ce muncesc în chimie — ramură de bază a economiei naționale — față de îndeplinirea sarcinilor ce le revin în temeiul programelor aprobate de Congresul al XIII-lea și Conferința Națională ale partidului, al indicațiilor date de dumneavoastră, al Tezelor din aprilie — măreață directivă de muncă și luptă revoluționară pentru întregul nostru popor. Desfășurînd lucrările noastre în lumina orientărilor și îndemnurilor date de tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu în deschiderea congresului, am ținut, totodată, să aducem omagiul nostru distinsului savant și militant de seamă al partidului și statului, a cărui prodigioasă operă reprezintă o contribuție hotărîtoare la progresul chimiei românești, la îmbogățirea cunoașterii universale în acest domeniu.

Congresul a constituit prilejul unei analize aprofundate a muncii desfășurate pentru îndeplinirea prevederilor planului pe anul în curs și pe întregul cincinal. Soluțiile tehnico-științifice ce s-au desprins din comunicări și dezbateri vor aduce o contribuție importantă la creșterea capacității chimiei — ca știință și industrie — de a valorifica la cel mai înalt nivel de calitate și eficiență resursele naturale ale țării, de a asigura în toate domeniile noi materiale, în pas cu cele mai exigente cerințe și realizări pe plan mondial. Acționînd neabătut pentru transpunerea în viață a mobilizatorului program pe care ni l-au trasat Congresul al XIII-lea al partidului și Conferința Națională, vom accelera procesul de perfecționare a organizării și de modernizare a capacităților de producție din chimie prin introducerea de noi tehnologii și produse, care să valorifice mai eficient materiile prime și energia, cu productivități superioare, consumuri specifice cît mai reduse. Accentuînd dezvoltarea chimiei de sinteză fină și mic tonaj, vom spori continuu valoarea fiecărui gram din produsele industriei noastre. Ne vom mobiliza, totodată, întreaga pricepere spre a introduce în circuitul economic noi resurse potențiale ale țării, inclusiv pe cele cu conținuturi utile mai scăzute sau situate în condiții grele de exploatare.

Ne angajăm, mult stimate tovarășe secretar general al partidului, președinte al Republicii, să menținem chimia în detașamentul de frunte al promotorilor concepției tehnico-științifice proprii. Prin realizările obținute, prin înaltul prestigiu al operei științifice a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, chimia românească îndreptățește în prezent pe deplin însuflețitoarea chemare pe care ați adresat-o întregii intelectualități a țării, încă din anii istoricului Congres al IX-lea al partidului: să facem din știință o adevărată forță de producție. Sîntem hotărîți ca, prin lichidarea lipsurilor ce se mai manifestă în munca noastră, prin legarea mai strînsă a cercetării de nevoile producției, prin însușirea mai rapidă și mai temeinică a celor mai înaintate cuceriri ale revoluției tehnico-științifice contemporane, să dezvoltăm și să întărim necontenit eficiența economică și prestigiul social al științei și industriei noastre.

Împreună cu întregul popor, vă asigurăm, mult stimate și iubite tovarășe Nicolae Ceaușescu, ctitor clarvăzător și cutezător al României socialiste moderne, de abnegația și devotamentul neclintit cu care vă urmăm, pe calea luminoasă pe care ne conduceți, spre noi și măreție fapte de progres și civilizație, spre înfăptuirea pe pămîntul patriei a visului de aur al omenirii — comunismul.

Cu cele mai alese sentimente de stimă, prețuire și dragoste, vă dorim din toată inima multă sănătate și fericire!

PARTICIPANȚII
LA CEL DE-AL III-LEA CONGRES NAȚIONAL DE CHIMIE

APELUL

adresat de participanții la cel de-al III-lea Congres Național de Chimie din România către chimiștii și oamenii de știință din întreaga lume

Cel de-al III-lea Congres Național de Chimie, întrunit la București în zilele de 21—24 septembrie 1988 — la care au participat oameni de știință, cercetători, cadre didactice din învățămîntul superior, specialiști din combinate și întreprinderi chimice —, într-o deplină unitate cu întregul popor român, își reafirmă, cu acest prilej, deplina lor aderiune la politica internă și externă, profund umanistă, promovată de România, la inițiativele și acțiunile de larg răsunet ale președintelui țării, tovarășul Nicolae Ceaușescu, avînd convingerea fermă că realizarea planurilor și programelor de dezvoltare economico-socială a României — ca, de altfel, ale tuturor țărilor și popoarelor — poate fi asigurată numai în condiții de pace și securitate, într-un climat de încredere, de largă colaborare și cooperare internațională.

Dînd expresie voinței de pace, înțelegere și conlucrare, afirmate cu putere în cadrul lucrărilor congresului, oamenii de știință români și din celelalte țări participanți la congres adresează un vibrant apel cercetătorilor și oamenilor de știință din întreaga lume ca, în actualele împrejurări internaționale, deosebit de grave și complexe, să-și unească eforturile, să-și întărească și mai mult conlucrarea și să-și intensifice acțiunile pentru a-și aduce, împreună cu popoarele lor, o contribuție tot mai activă la afirmarea puternică a politicii de pace și înțelegere între națiuni, la cauza progresului și civilizației, a ridicării bunăstării materiale și spirituale a tuturor națiunilor lumii.

În condițiile actuale, cînd în întreaga lume s-au acumulat uriașe arsenale de arme nucleare și de distrugere în masă, cînd continuă să aibă loc experiențe nucleare și se lucrează la perfecționarea acestor arme, inclusiv a armei chimice și a altor mijloace de distrugere în masă, nimic nu poate fi mai important decît unirea eforturilor tuturor popoarelor, a forțelor realiste înaintate din întreaga lume pentru oprirea cursului periculos al evenimentelor spre încordare și război, pentru trecerea hotărîtă la măsuri concrete de dezarmare, în primul rînd de dezarmare nucleară, pentru apărarea dreptului fundamental al fiecărui popor, al fiecărui locuitor al planetei noastre — la pace, la viață, la existență liberă și demnă!

Acesta este imperativul suprem al epocii noastre, în numele căruia noi, oamenii de știință, cercetătorii și specialiștii din domeniul chimiei, chemăm pe toți slujitorii științei ca, acționînd într-o strînsă unitate, să facă totul pentru a contribui la cauza păcii și dezarmării, militînd consecvent pentru punerea marilor cuceriri ale chimiei, ale științei și tehnicii în general numai și numai în folosul dezvoltării pașnice a tuturor națiunilor, al progresului economic și social al societății umane.

Să nu precupețim nici un efort pentru a face ca forțele păcii și progresului — în rîndul cărora oamenii de știință ocupă un loc important — să aibă cuvîntul hotărîtor în dezvoltarea vieții internaționale, să impiedice continuarea cursei înarmărilor, să asigure eliminarea totală a armelor nucleare și chimice din Europa și de pe întreaga planetă!

Adresăm un fierbinte apel tuturor celor ce muncesc pe tărîmul chimiei de a se opune cu fermitate perfecționării și producerii armelor chimice, de a nu admite folosirea strălucitelor realizări ale științei pentru crearea de noi mijloace de distrugere în masă. Avem cu toții marea răspundere de a asigura folosirea chimiei numai și numai în scopuri pașnice, de a utiliza rezultatele cercetărilor noastre în acest domeniu exclusiv în folosul binelui și al prosperității tuturor popoarelor.

Chimia are astăzi capacitatea de a participa, împreună cu celelalte științe, la valorificarea superioară a resurselor naturale, la sporirea fertilității pămînturilor, la crearea de noi mijloace în folosul sănătății oamenilor, a unor noi materiale necesare celorlalte domenii ale progresului tehnic. Trebuie să întărim conlucrarea în acest domeniu și în toate domeniile științifice, să facem ca uriașul potențial al științei și tehnicii să servească dezvoltării economico-sociale a națiunilor, soluționării problemelor grave ale subdezvoltării și lichidării marilor decalaje economice dintre state, păstrării și apărării mediului înconjurător, progresului întregii umanități!

În lumina principiilor care călăuzesc consecvent acțiunile de politică externă și inițiativele României, cercetătorii și oamenii de știință români își reafirmă hotărîrea lor fermă de a conclucra tot mai strîns cu oamenii de știință de pretutindeni pentru progresul și înflorirea științei și creșterea rolului ei în viața economică și socială a popoarelor și, totodată, pentru promovarea unei politici noi, democratice, pentru triumful rațiunii, al păcii și colaborării între toate națiunile lumii.

În zilele noastre, știința și pacea sînt de nedespărțit.

Să facem ca aceste valori fundamentale ale epocii pe care o trăim să ne însuflețească permanent în lupta comună pentru un viitor luminos, în care toate popoarele, muncind în deplină securitate și pace, să-și sporească necontenit contribuția la bunăstarea și progresul umanității, la patrimoniul cunoașterii universale!

Să facem ca, prin lupta unită a popoarelor, să triumfe deplin politica de dezarmare, de securitate și colaborare, să triumfe pacea, bunul cel mai de preț al omenirii!

PARTICIPANȚII
LA CEL DE-AL III-LEA CONGRES NAȚIONAL DE CHIMIE

Opinii ale unor participanți la Congres

Timp de cîteva zile, Bucureștiul a fost o veritabilă capitală a chimiei mondiale. Cel de-al III-lea Congres Național de Chimie a reunit nu numai cercetători, cadre universitare, specialiști din combinatele și întreprinderile din țară, ci și peste 80 de oameni de știință și reprezentanți ai unor prestigioase instituții științifice și de învățămînt din numeroase țări ale lumii. Prin dezbaterile de înalt nivel științific, prin noutățile prezentate, prin larga problematică abordată, al III-lea Congres Național de Chimie a întrunit unanime aprecieri și a polarizat un deosebit interes. Consemnăm mai jos opiniile cîtorva oameni de știință din țară și de peste hotare:

Academician A. M. Prohorov, membru al Prezidiului Academiei de Științe a U.R.S.S., laureat al premiului Nobel: ,,Prin foarte buna organizare, prin cercul larg de probleme de actualitate abordate, congresul se situează la cel mai înalt nivel științific și aceasta se datorează, în primul rînd, participării active a tovarășei academician Elena Ceaușescu, ale cărei eforturi consacrate dezvoltării științei sînt bine cunoscute în lume. În expunerea inaugurală, Domnia sa a subliniat că, gîndindu-ne la viitor, trebuie să acționăm nu numai în vederea progresului tehnic, ci și pentru prosperitatea oamenilor, pentru pace, pentru colaborarea pe multiple planuri între țări, într-un climat de destindere și înțelegere. Deși nu sînt chimist, știu că munca științifică și lucrările tovarășei academician Elena Ceaușescu sînt deosebit de cunoscute la noi în țară. Chimia, ca și alte domenii ale științei, ne oferă posibilități deosebite pentru extinderea colaborării bilaterale. Fizicienii români și sovietici colaborează de mai mult timp cu rezultate fructuoase în domeniul laserului. În urma sugestiilor și inițiativelor tovarășei academician Elena Ceaușescu am trecut la extinderea aplicării laserului și în domeniul chimiei. Întrevederile cu Domnia sa au fost totdeauna deosebit de rodnice."

Profesor doctor Mihai Dimonie: ,,Comunicările de vîrf ale congresului ce au suscitat cel mai mare interes au fost cele privind elastomerii, domeniu de mare rafinament științific în care cercetările inițiate și coordonate direct de tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu au condus România pe primele locuri în lume. Operele științifice ale eminentului savant român, editate în numeroase țări, au devenit cărți de căpătîi pentru specialiștii de pe glob. Prin demersurile științifice ale tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, neobosit descoperitor al noului în chimie, cercetarea de profil a pășit cu succes în teritoriile de înaltă subtilitate ale domeniului. Din inițiativa și sub directa îndrumare a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu s-a perfecționat procedeul de polimerizare a izoprenului prin utilizarea unor catalizatori de mare performanță pe bază de lantanide. Rezultatele obținute ne situează pe primele locuri în lume. Sub conducerea directă a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu s-au elucidat aspectele teoretice de finețe ale mecanismelor de polimerizare a butadienei în sistem catalitic pe bază de titan, reducîndu-se consumurile specifice și îmbunătățindu-se calitatea produsului. De asemenea, polimerizarea anionică a butadienei cu stiren conduce la obținerea elastomerilor termoplatici care nu mai necesită vulcanizări, mari consumatoare de energie. Tot din inițiativa tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu s-a elaborat un procedeu original românesc privind polimerizarea cicloolefinelor prin deschidere de ciclu cu noi catalizatori foarte eficienți pe bază de wolfram. Această metodă de pionierat în lume valorifică superior o gamă de fracții petrochimice secundare fabricîndu-se cauciucurile polipentenamere de mare elasticitate și cu rezistență superioară cauciucului natural. Prin exemplul personal, tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu i-a învățat pe chimiștii români să îndrăznească spre cele mai înalte piscuri ale științei, creind o școală în domeniul compușilor macromoleculari, unanim apreciată în lume."

Academician V. Koptiug, vicepreședinte al Academiei de Științe a U.R.S.S.: ,,Amploarea succeselor chimiei și științei românești, orientarea lucrărilor congresului spre chimia industrială sînt impresionante. Nivelul ridicat al rapoartelor științifice a produs o impresie foarte bună. În prima zi a congresului a prezentat o expunere foarte interesantă tovarășa academician Elena Ceaușescu în care s-a făcut o analiză a științei chimice, a rezultatelor și perspectivelor ei de dezvoltare. Chimia, această știință de bază permite atît evidențierea funcționării organismelor vii, deci înțelegerea apariției vieții, cît și producerea bunurilor de care are nevoie omul. Cu alte cuvinte, ea este pîrghia principală a dezvoltării popoarelor. În aceste zile am fost primiți de tovarășa academician Elena Ceaușescu, întrevedere în cadrul căreia s-au discutat importante probleme privind colaborarea noastră. Acordăm o înaltă apreciere faptului că Domnia sa a insistat asupra creșterii și dezvoltării eficienței acestor acțiuni de cooperare pentru care există un program de viitor".

Profesor doctor R. Walter, Universitatea din Illinois: ,,Acest congres de înalt nivel științific este foarte important atît pentru mine, cît și pentru toți oamenii de știință căci, întîlnindu-ne, putem lua cunoștiință de realizările științifice ale fiecăruia și stabili premise favorabile cooperării viitoare. Eu colaborez deja cu specialiștii români și doresc ca prin congresele viitoare să se strîngă aceste legături științifice".

Profesor doctor M. Stribek, Universitatea din Hamburg: ,,De mai multă vreme, specialiștii de la ICECHIM ne pun la dispoziție elastomeri de calitate superioară celor furnizați de multe țări occidentale. Doresc o exindere a acestei cooperări, căci chimia românească s-a dezvoltat cu pași importanți".

Profesor doctor J. Beniska din Bratislava: ,,Am tradus cartea ,,Cercetări în domeniul compușilor macromoleculari" a tovarășei academician Elena Ceaușescu, tratat științific de înalt nivel și adîncă specializare care cuprinde cele mai noi cercetări ale școlii românești conduse de autoare. Cartea, de o mare complexitate, analizînd structura cauciucurilor sintetice, proprietățile și metodele de caracterizare ale acestora, procedeele de sinteză, aspectele catalizei, este singura de acest fel din Cehoslovacia. Ea reprezintă nu numai un instrument indispensabil de lucru al specialiștilor, ci și un îndreptar de valoare pentru strategia dezvoltării unei astfel de industrii de bază."

Profesor doctor M. Chanon, Universitatea din Marsilia: ,,Am mai fost acum cîteva luni în România, pentru o colaborare cu specialiști din domeniul cercetării chimice românești, dar nu am ezitat nici o clipă să dau curs invitației de a participa la Congresul Național de Chimie de la București, deși eram chemat în aceste zile și la o altă importantă reuniune științifică în Elveția. Spun aceasta pentru a arăta cît de mult prețuiesc chimia românească care se situează, prin rezultatele obținute, în primele rînduri ale științelor chimice, pe plan

mondial. Apreciez mult faptul că, așa cum arăta doamna academician Elena Ceaușescu, în cuvîntarea sa de deschidere a congresului, în țara dumneavoastră se acordă o atenție deosebită legării științei cu producția, cercetarea științifică fiind orientată tot mai mult către aspectele aplicative de mare însemnătate pentru economie. Prioritatea acordată cercetării în folosul strict al producției nu înseamnă că în România cercetarea fundamentală este neglijată. O dovadă, în acest sens, este oferită și de colaborarea foarte bună pe care universitatea noastră a stabilit-o cu chimiștii de la politehnica bucureșteană pe o temă de cercetare strict fundamentală. După pasiunea cu care lucrează cercetătorii din cele două țări, sîntem îndreptățiți să sperăm că rezultatele nu vor întîrzia să apară, iar ele vor trebui negreșit aplicate în practică. Am vizitat laboratoare ale cercetării chimice din România și am avut plăcerea să constat că au fost create toate condițiile ca spiritul cercetării fundamentale să rodească frumos, astfel încît aplicațiile benefice pentru progresul economiei, al societății să nu întîrzie. Ca participant la congres, țin să relev că sînt impresionat de marea varietate a temelor, a comunicărilor prezentate de colegii români, în special de valoroasa școală de chimie macromoleculară. Sînt convins că, la fel ca mine, și ceilalți participanți din alte țări sînt plăcut surprinși de marea vitalitate a cercetării chimice românești".

Profesor doctor V. Macho, R. S. Cehoslovacă: „Am aflat în congres despre o serie de realizări valoroase ale chimiștilor români privind fabricarea medicamentelor, intermediarilor, produselor petrochimice, am luat cunoștință de noi căi de utilizare a fracției C4 și a monomerilor pentru obținerea de copolimeri. Ca șef al comisiei de cooperare româno-cehoslovacă, voi acționa pentru extinderea relațiilor științifice între țările noastre."

Profesor doctor. L. Marchessini, Universitatea din Padova: „Am fost impresionat de importanța acordată de oamenii de știință români acutei probleme a luptei împotriva poluării. Am rămas surprins de varietatea metodelor cercetate pentru găsirea căilor de a păstra sănătatea naturii. Este remarcabil entuziasmul cu care tinerii specialiști români abordează această problemă de mare actualitate și umanism."

Profesor doctor docent Alexandru Balaban: „Ideile conținute în cuvîntarea de deschidere rostită de tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu vor conduce la dezvoltarea în continuare a chimiei și științei românești, vor spori contribuția cercetării noastre la îmbogățirea patrimoniului științei mondiale. Lucrările românești și în primul rînd cele din domeniul compușilor macromoleculari, conduse cu competență de tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu, au putut fi audiate de un mare număr de oameni de știință de peste hotare, ceea ce va servi nu numai la strîngerea legăturilor pe plan științific, ci și pe acela al conlucrării în lupta pentru pace, bunăstare și progres."

Profesor doctor docent V. Sahini: „Congresul a pus încă o dată în evidență roadele excepționalei inițiative a secretarului general al partidului, tovarășul Nicolae Ceaușescu, de a lega tot mai strîns într-o perfectă simbioză de creație, învățămîntul, cercetarea și producția. Echipe mixte din specialiști din facultăți, institute și întreprinderi au prezentat lucrări de mare valoare teoretică și practică. Autorii ce și-au pus semnăturile pe acestea erau și din marile centre, dar și din orașe mai mici, ceea ce probează faptul că la noi preocuparea științifică a devenit un fenomen de masă. O idee generoasă ce se desprinde din importanta cuvîntare a tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu este aceea de a se acorda o pondere crescută cercetării fundamentale, de perspectivă, care pregătește tehnologiile și produsele de mîine."

Director adjunct Maria Caloianu Iordăchel, Institutul Central de Științe Biologice: „O serie de comunicări interesante au fost prezentate în cadrul secțiunii de biotehnologii care reprezintă o cale a viitorului scăpînd omenirea de spectrul epuizării resurselor planetei. S-au obținut rezultate favorabile în producerea de proteine din metanol cu drojdii și bacterii și de derivate proteice din drojdiile reziduale de bere. Bacteriile ce cresc în apele reziduale rezultate din conversia catalitică a metanolului au fost obligate să „fabrice" material proteic. Prin tehnologii originale, din resturi de piei, păr, copite etc. se pot extrage bioproduse cu largi aplicații în industrie, zootehnie, medicină. Cercetătorii noștri au „dresat" microorganismele să emane o serie de enzime care dizolvă rocile din minereurile sărace în cupru, cobalt, zinc, făcînd astfel exploatarea lor rentabilă. Alte familii de astfel de vietăți microscopice „au învățat" să recupereze țițeiul din zăcămintele deja stoarse. Congresul constituie un punct de plecare spre noi descoperiri."

Profesor doctor V. Cocheci: „Ca o confirmare a grijii și preocupării conducerii de partid și de stat pentru protecția mediului înconjurător, în cadrul congresului a funcționat o secțiune care a reunit preocupările chimiștilor în acest domeniu. Rezultatele cercetărilor românești pentru păstrarea sănătății naturii au cules aprecierile participanților. Este o sarcină importantă pentru chimiști să lupte cu instrumentele științei împotriva poluării. Actualul congres este un moment de referință pentru activitatea viitoare. Comunicările expuse au scos în evidență o serie de reușite cum ar fi noile metode de tratare a apelor potabile cu clor, ozon, și materiale indigene de mare eficiență ca tufurile vulcanice; epurarea recuperativă a apelor reziduale în urma căreia se reintroduc în circuitul economic metale valoroase ca mercurul, molibdenul, cuprul; combaterea noxelor atmosferice de la centralele termoelectrice; desulfurarea gazelor reziduale cu recuperarea sulfului; protejarea solului de efecte poluante etc."

Director G. Manolescu, Institutul de Inginerie Tehnologică și Proiectare pentru Industria Chimică: „Prin strădania specialiștilor noștri, metodele noi, neconvenționale tind să pătrundă în schemele tehnologice: microundele reduc consumurile energetice în fabricarea anvelopelor, ultrasunetele cresc eficiența proceselor de filtrare, reactoarele de fermentație se vor aplica în biotehnologii și în obținerea benzinei sintetice din biomasă etc. S-a făcut un util schimb de experiență privind modelarea matematică a fenomenelor care va conduce la o dimensionare mai riguroasă a instalațiilor, cu efecte benefice în economia de materiale. Metoda întrepătrunderii cercetării cu proiectarea, inițiată de tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu, și-a dovedit eficiența și cu ocazia acestui congres prin conținutul comunicărilor prezentate care se situează la nivelul ultimelor preocupări pe plan mondial. Este o sarcină de maximă importanță pentru noi să implementăm în instalații noutățile din acest congres, în vederea modernizării și înnoirii industriei chimice."

FLORIN CONDURĂȚEANU

ION SEBE
MIHĂIȚĂ MICU

Pigmenți organici derivați de naftol AS-RS

C.Z.: 667.622.32

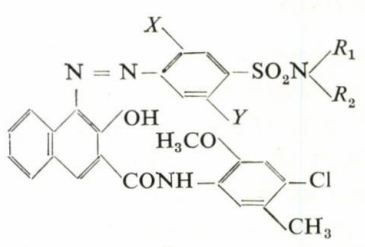
În lucrare se descrie sinteza a 5 noi pigmenți organici cu grupe sulfonamidice, prin cuplarea sărurilor de diazoniu ale 2,5-dimetoxi-4-(N,N-dimetilaminosulfonil)-anilinei, 2-metoxi-5-metil-4-(N,N-dietilaminosulfonil)-anilinei, 2,5-dimetoxi-4-(N-izopropilaminosulfonil)-anilinei, 3-metoxi-4-(N-fenilaminosulfonil)-anilinei și 2-clor-5-metil-4-(N-fenilaminosulfonil)-anilinei cu naftol AS-RS. Structura compușilor sintetizați a fost verificată prin spectre în IR iar din spectrele în UV-VIZ s-au făcut unele corelații între structura și culoarea acestora. Cu pigmenții obținuți, s-au vopsit folii de PVC, prin înglobarea acestora în rețetură, vopsirile prezentînd o bună termostabilitate.

5 Organic pigments containing sulphonamide groups have been synthesized by the coupling of 2,5-dimethoxy-4-(N,N-dimethylaminosulphonyl)-anyline, 2-methoxy-5-methyl-4-(N,N-diethylaminosulphonyl)-anyline, 2,5-dimethoxy-4-(N-isopropylaminosulphonyl)-anyline, 3-methoxy-4-(N-phenyl-aminosulphonyl)-anylinediazonium salts and of 2-chlorine-5-methyl-4-(N-phenylaminosulphonyl)-anyline with AS-RS naphthol. The structure of the synthesized compounds has been determined by IR spectra. The structure and the colour of these compounds have been correlated by UV-VIZ spectra. PVC foils have been dyed by the inclusion of the obtained pigments in the compound. The dyed foils are characterized by a good thermal stability.

В работе описан синтез пяти новых органических пигментов, содержащих сульфамидные группы, путём сочетания солей диазония 2,5-диметокси-4-(N,N-диметиламиносульфонил)-анилина, 2-метокси-5-метил-4-(N,N-диэтиламиносульфонил)-анилина, 2,5-диметокси-4-(N-изопропиламиносульфонил)-анилина, 3-метокси-4-(N-фениламиносульфонил)-анилина и 2-хлор-5-метил-4-(N-фениламиносульфонил)-анилина с нафтолом AS-RS. Строение синтезированных соединений было проверено при помощи ИК спектров, а на основе УФ и видимых спектров был выведен ряд корреляций между строением и цветом этих веществ. Путём введения полученных пигментов в рецептуру они были использоаны для окрашивания пленок из ПВХ с получением окрасок, имеющих хорошую термостабильность.

Într-o lucrare anterioară [1], s-a descris sinteza unor noi pigmenți organici cu grupe sulfonamidice, prin cuplarea sărurilor de diazoniu, a trei 2,5-dimetoxi-4-(alchilaminosulfonil)-aniline cu diverși azonaftoli. Pigmenții obținuți fac parte din grupa pigmenților cu rezistențe tinctoriale superioare, cum este Pigment Carmin permanent FB (C. I. 12490) cunoscut de foarte mult timp.

Pe baza acestor considerente, în această lucrare se prezintă sinteza unor noi pigmenți organici (I) cu grupe sulfonamidice, prin cuplarea sărurilor de diazoniu a 2,5-dimetoxi-4-(N,N-dimetilaminosulfonil)-anilinei, 2-metoxi-5-metil-4-(N,N-dietilaminosulfonil)-anilinei, 2,5-dimetoxi-4-(N-izopropilaminosulfonil)-anilinei [1], 3-metoxi-4-(N-fenilaminosulfonil)-anilinei, 2-clor-5-metil-4-(N-fenilaminosulfonil)-anilinei cu naftolul AS-RS.



I_{1-5}

I_1 $X = Y = OCH_3$, $R_1 = R_2 = CH_3$
I_2 $X = OCH_3$ $Y = CH_3$, $R_1 = R_2 = C_2H_5$
I_3 $X = Y = OCH_3$, $R_1 = CH(CH_3)_2$, $R_2 = H$
I_4 $X = H$, $Y = OCH_3$ $R_1 = C_6H_5$, $R_2 = H$
I_5 $X = Cl$, $Y = CH_3$ $R_1 = C_6H_5$, $R_2 = H$

Dr. ing. ION SEBE și ing. MIHĂIȚĂ MICU, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Partea experimentală

1. *Diazotarea 4-(alchilaminosulfonil)anilinelor* se face în modul cunoscut, cu soluție de nitrit de sodiu 30% în prezență de acid clorhidric la 0—5°C. În final, soluția se aduce la *p*H=5—6 cu CH_3COONa.

2. *Cuplarea sărurilor de diazoniu a 2,5-dimetoxi-4-(N,N-dimetilaminosulfonil)-anilinei, 2-metoxi-5-metil-4-(N,N-dietilaminosulfonil)-anilinei, 2,5-dimetoxi-4-(N-izopropilaminosulfonil)-anilinei, 3-metoxi-4-(N-fenilaminosulfonil)-anilinei, 2-clor-5-metil-4-(N-fenilaminosulfonil)-anilinei cu naftol AS-RS*

Naftolul AS-RS (0,036 moli) se majorează în 30 ml NaOH 35% și 3 ml alcool etilic după care, la cald (60—70°C) se adaugă în masă 300 ml apă și 5 g NaOH. Se agită și se menține la 60—70°C timp de 1 h pentru o bună omogenizare. Se răcește și se aduce *p*H-ul la valoarea 8,5—9 prin adăugarea de HCl. Peste suspensia fină de naftol, răcită la 10—15°C, se adaugă cu agitare timp de 1—2 h soluția răcită la 0—5°C (0,036 moli) a sării de diazoniu, între două adăugări verificîndu-se terminarea cuplării și *p*H-ul ce se menține la 8—9 prin adăugare de CH_3COONa. După terminarea adăugării, se mai menține masa de reacție cu agitare încă 0,5—1 h. În final, masa se acidulează cu soluție de HCl la un *p*H = 6—6,5. Precipitatul obținut se filtrează și se spală de mai multe ori cu apă, după care se usucă la 60—70°C.

Randamentele sînt de 93,4, 89, 87,5, 94 și, respectiv, 91,5% iar culorile pe PVC, între roșu purpuriu și roșu.

3. *Analiza cromatografică spectrală și tinctorială a pigmenților* I_{1-5}

Puritatea pigmenților a fost verificată prin cromatografie în strat subțire, utilizînd drept suport silicagelul iar ca eluent dioxanul, obținîndu-se un singur spot.

Spectrele în IR au fost efectuate în pastilă de KBr, cu un spectrometru Specord 75/R Carl Zeiss Jena. Spectrele electronice au fost determinate în etanol cu un spectrometru UV-VIZ Carl Zeiss Jena.

Cu pigmenții sintetizați s-a vopsit PVC în masă. S-au introdus coloranții în receptura de fabricare a foliilor plastifiate din PVC. După vălțuirea la 3, 6, 9, 20 min și temperatura de 160°—170°C s-a observat o bună stabilitate la migrare în timp.

Rezultate și discuții

Coloranții obținuți sînt insolubili în apă și prezintă solubilitate în solvenți puternic polari cum sînt dimetilsulfoxidul, dimetilformamida și dioxanul.

În spectrul în IR al coloranților I_{1-5}, principalele grupe funcționale din molecula acestora sînt puse în evidență prin benzi de absorbție corespunzătoare cu datele din literatură [2]. Astfel, vibrațiilor de întindere ale grupei S=O din grupa sulfonamidică le corespund în spectru benzi intense în regiunea 1 140—1 180 cm^{-1} și 1 300—1 350 cm^{-1}. Grupa amidică a fost identificată prin absorbția intensă de la 1 630—1 700 cm^{-1} (vibrația C=O întindere) și prin cele două benzi de intensitate medie de la 3 400—3 500 cm^{-1} (vibrații N—H întindere). Grupele metoxi au fost puse în evidență prin maximul de absorbție de la 1 170 cm^{-1} (vibrații C—O întindere). Vibrațiile legăturii C—Cl corespund maximelor de la 700—750 cm^{-1}. Grupele CH_3 se identifică în spectru prin benzile de la 2 960 cm^{-1} (vibrație asimetrică) și 2 875 cm^{-1} (vibrație simetrică).

În spectrele în UV—VIZ se observă prezența unui maxim de absorbție la 315 mm la toți pigmenții, maxim ce nu prezintă deplasări hipsocrome sau batocrome atunci cînd se schimbă natura diazotantei și, deci, poate fi atribuit nucleului naftalinic. Toți coloranții prezintă un maxim de absorbție în domeniul vizibil la lungimi de undă cuprinse între 520 și 530 nm, în funcție de natura și poziția substituenților din componenta de diazotare.

Astfel, coloranții I_1 (λ_{max} = 530 nm) și I_3 (λ_{max} = 528 nm) absorb la lungimi de undă apropiate, ceea ce arată că substituenții metil de la azotul sulfamidic nu influențează culoarea, efectul lor $+I$ fiind practic nesemnificativ. În schimb, înlocuirea unei grupe metoxi cu efect $+E$ puternic și $-I$ slab cu o grupă metil cu efect $+I$ slab duce la o deplasare hipsocromă a maximului de absorbție al colorantului I_2 (λ_{max} = 520 nm) față de cel al colorantului I_1 (λ_{max} = 530 nm), așa cum era de așteptat.

Comparînd maximele de absorbție ale coloranților I_1 și I_4 (λ_{max} = 525 nm), se observă că, înlocuirea unei grupe OCH_3 cu un atom de hidrogen, combinată cu înlocuirea radicalilor metil de la azotul sulfamidic cu unul fenil cu efect $-E$, are un efect hipsocrom dar nu așa de mare cît era de așteptat.

Introducerea unui atom de clor cu efect $-I$ puternic în poziția orto față de grupa azo, combinată cu înlocuirea unei grupe metoxi cu puternic efect $+E$ și $-I$ slab cu o grupă metil ca în colorantul I_5 (λ_{max} = = 520 nm) duce la o micșorare a maximului de absorbție față de maximul colorantului I_4, ceea ce arată că efectul butocrom al atomului de clor este mai mic decît al grupei metoxi.

Concluzii

S-au sintetizat 5 noi pigmenți organici cu grupe sulfonamidice în moleculă, care le conferă termostabilitate. Structura pigmenților a fost verificată prin spectroscopie în IR, iar din spectrele în UV—VIZ s-au făcut unele corelații între structura și culoarea pigmenților obținuți. Vopsirea în masă a foliilor de PVC prin înglobarea în receptura de fabricare a acestora arată termostabilitate și stabilitate la migrare, ceea ce atestă interesul aplicativ pe care îl pot prezenta.

Bibliografie

1. SEBE I., FLORU L., IONESCU, D. și VLĂDESCU, C. Rev. Chim. (București) **34**, nr. 5, 1983, p. 398
2. AVRAM, M. și MATEESCU, G. „Spectroscopia în infraroșu. Aplicații în chimia organică", Ed. Tehnică, București, 1966.

Intrat în redacție: 12.V. 1987

LUCIA BEU
ŞTEFANIA FETTI
DORIN BREAZU
GHEORGHE BORA
OVIDIU PETREAN

Algoritm pentru determinarea condiţiilor optime în sinteza unui medicament antireumatic

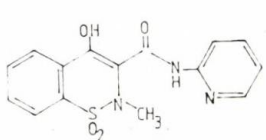
C.Z.: 615.7:681.5.019.23

Rezultatul cel mai eficace al unei sinteze este obţinut prin optimizarea factorilor şi parametrilor ce determină procesul respectiv. Pentru a optimiza un proces, operativ şi eficient, se aplică sisteme matematice, după o prelucrare statistică a datelor experimentale, care să furnizeze ponderile de influenţă a fiecărui factor, precum şi interacţiunea dintre factori asupra randamentului. Pe baza metodei Box, s-a elaborat şi implementat algoritmul şi programul Fortran în sinteza unui agent antiinflamator de mare eficacitate.

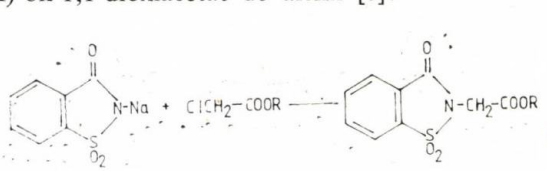
The most efficient synthesis is obtained by the optimization of the factors and parameters determining the process. For the efficient optimization of a process, mathematical systems are applied after a statistical processing of the experimental data indicating the interaction among factors and their influence on the yield. By means of the Box method, the algorithm and the Fortran programme have been drawn up for the synthesis of a highly efficient antiinflammatory agent.

Наиболее эффективный результат синтеза получают при оптимизации факторов и параметров, определяющих данный процесс. Для оперативной и эффективной оптимизации процессов применяют математические системы после статистической обработки экспериментальных данных, из которых выводят долю влияния каждого из факторов, а также их взаимодействия, на выход. На основе метода Бокс разработан и имплементирован алгорифм и программа фортран при синтезе весьма эффективного противовоспалительного средства.

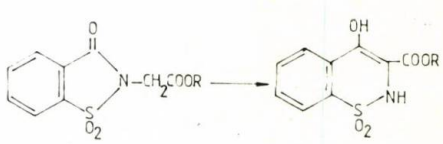
N-2-(piridil-)-3,4-dihidro-2 metil-4-hidroxi-2H-1,2-benzotiazin-3-carboxamid-1,1-dioxidul este un medicament antiinflamator nesteroidic, care posedă în acelaşi timp proprietăţi analgezice şi antipiretice. Edemele, eritemele, proliferarea tisulară, febra şi durerea pot fi toate inhibate prin administrarea acestui antireumatic. Doza zilnică este de numai 20 mg, deoarece structura moleculei îi imprimă un efect retard:



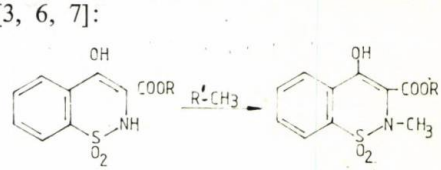
Sinteza acestui medicament porneşte de la zaharina sodată care prin condensare cu un ester al acidului monocloracetic trece în derivatul 1,2-benizotiazol-3-(2H)-on-1,1-dioxiacetat de alchil [8]:



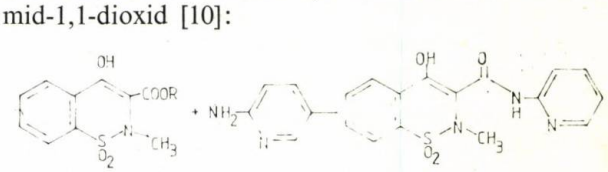
Derivatul benzotiazolinic, printr-o transpoziţie, care are loc în condiţiile similare transpoziţiei Gabriel-Collman a ftalimidelor, trece în derivatul 3,4-dihidro-2H-4-hidroxi-1,2-benzotiazin-3-carboxialchil-1,1-dioxid [1, 2, 4, 5, 9]:



În prezenţa unui agent de metilare, derivatul benzotiazinic suferă o N-metilare, trecînd în 3,4-dihidro-2-metil-4-hidroxi-1,2-benzotiazin-3-carboxialchil-1,1-dioxid [3, 6, 7]:



În ultima fază, derivatul N-metilat se condensează cu 2-aminopiridina, obţinîndu-se N-(2-piridil)-3,4-dihidro-2-metil-4-hidroxi-2H-1,2-benzotiazin-3-carboxamid-1,1-dioxid [10]:



Din motive de ordin economic, 2-aminopiridina fiind materie primă din import, consumul de 2-aminopiridină a fost limitat, şi s-au căutat condiţiile optime de lucru în această ultimă fază. De asemenea, dacă reacţia nu este cantitativă se pot forma produşi secundari de condensare a 2-aminopiridinei cu grupa-

Dr. chim. LUCIA BEU, chim. ŞTEFANIA FETTI, chim. DORIN BREAZU şi chim. GHEORGHE BORA, Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, Cluj-Napoca.
Mat. OVIDIU. PETREAN, Institutul de Tehnologie Izotopică şi Moleculară, Cluj-Napoca.

rea OH din poziția 4. S-a părut utilă aplicarea unei metodologii care permite o planificare optimă a cercetării.

Într-o experiență în care intervin mai mulți factori, se urmărește influența factorilor asupra randamentului reacției. Experimentatorul stabilește intervalele de variație a factorilor (din literatură sau experiență proprie) și repetă de mai multe ori experiența cu diferite valori ale factorilor din intervalele alese. Numărul experiențelor este 2^k (k este numărul de factori). Se urmărește alegerea factorilor în așa fel încît randamentul reacției să fie maxim. Reacția poate fi descrisă printr-un model liniar sau neliniar. Ponderea factorilor din reacție este dată de valorile coeficienților factorilor (care în final vor da informații asupra randamentului). Determinarea acestora atît în cazul liniar, cît și în cel neliniar se face cu metoda celor mai mici pătrate. Modelul va fi:

$$Y = C_0X^0 + C_1X^1 + C_2X^2 + \cdots\cdots + C_kX^k$$

unde:

Y este vectorul randament $Y = (y_1, y_2, \cdots, y_N)$
N — numărul de experiențe
X — vectorul factorilor $X = (x^0, x^1, \cdots x^k)$
$k + 1$ — numărul factorilor

Efectuînd N experiențe, se obține un sistem de N ecuații cu $(k + 1)$ necunoscute. După aplicarea metodei celor mai mici pătrate se obține:

$$a_{00}c_0 + a_{01}c_1 + a_{02}c_2 + \cdots\cdots + a_{0k}c_k = b_0$$
$$a_{10}c_0 + a_{11}c_1 + a_{12}c_2 + \cdots\cdots + a_{1k}c_k = b_1$$
$$\vdots$$
$$a_{k0}c_0 + a_{k1}c_1 + a_{k2}c_2 + \cdots\cdots + a_{kk}c_k = b_k$$

Sistemul va da coeficienții c_k:

$$c_j = \frac{b_j}{N} \quad j = \overline{0,k}$$

Mărimea coeficienților și semnul acestora dau informații asupra randamentului.

Parametrii urmăriți în faza de condensare sînt: timpul de reacție, (x_1) raportul molar metil derivat: 2-aminopiridină (x_2), cantitatea de solvent (x_3) și natura solventului (x_4) (tabelul 1).

Tabelul 1

FACTORII URMĂRIȚI ÎN FAZA DE CONDENSARE

Factorii	x_1, h	x_2, % gr.	x_3, l	x_4
Nivel de bază	7	2,5	15	toluen
Interval de variație	3	0,5	5	—
Nivel inferior	4	2	10	etilbenzen
Nivel superior	10	3	20	xilen

Planificarea factorială a unui experiment avînd 4 factori necesită 16 experiențe, rezultatele fiind date în tabelul 2.

Se urmărește o creștere a randamentului peste valoarea maximă (85,83%) determinată experimental. În scopul optimizării s-a făcut o prelucrare statistică a datelor experimentale, care să furnizeze ponderile de influență a fiecărui factor, precum și a interacțiunii dintre factori asupra randamentului. S-a considerat atît modelul fără interacțiuni, cît și cel cu interacțiuni. Tabelul 3 prezintă matricea planificării.

Pe baza modelului s-au elaborat algoritmul și programul de calcul care a fost implementat pe calculatorul NOVA 3/12 DGC. Programul de calcul a fost scris în limbaj FORTRAN.

Se constată o influență mare a solventului în care are loc reacția, diluția neavînd nici o influență, timpul și raportul dintre metilderivat și 2-aminopiridină fiind factori care influențează randamentul.

În această fază programul realizează prelucrarea datelor experimentale ale reacției de obținere a antireumaticului furnizînd ponderea factorilor experienței asupra randamentului reacției.

Modelul fără interacțiuni:

$$Y = c_0 + c_1x_1 + c_2x_2 + c_3x_3 + c_4x_4$$

Modelul obținut fără interacțiuni:

$$Y = 57{,}938 + 5{,}092x_1 + 7{,}419x_2 \pm 0{,}382x_3 + 14{,}157x_4$$

Modelul cu interacțiuni:

$$Y = c_0 + c_1x_1 + c_2x_2 + c_3x_3 + c_4x_4 + c_{12}x_1x_2 + c_{13}x_1x_3 + c_{14}x_1x_4 + c_{34}x_3x_4 + c_{23}x_2x_3 + c_{24}x_2x_4 + c_{123}x_1x_2x_3 + c_{124}x_1x_2x_4 + c_{134}x_1x_3x_4 + c_{234}x_2x_3x_4 + c_{1234}x_1x_2x_3x_4$$

Tabelul 2

REZULTATELE EXPERIMENTALE OBȚINUTE ÎN URMA PLANIFICĂRII FACTORIALE

Nr. exp.	Ordinea efectuării	x_1	x_2	x_3	x_4	Randament, %	Dozare, %
1	6	+1,2	+10	+20	+xilen	84,47	93,20
2	8	−1	+10	+20	+xilen	83,65	92,30
3	5	+1,2	−4	+20	+xilen	66,5	144,0
4	7	−1	−4	+20	+xilen	55,28	91,50
5	2	+1,2	+10	−10	+xilen	85,83	94,70
6	4	−1	+10	−10	+xilen	67,90	89,90
7	1	+1,2	−4	−10	+xilen	71,50	94,60
8	3	−1	−4	−10	+xilen	61,63	68
9	14	+1,2	+10	+20	−etil-benzen	71,78	118,80
10	16	−1	+10	+20	−etil-benzen	48,43	94,30
11	13	+1,2	−4	+20	−etil-benzen	22,61	149,70
12	15	−1	−4	+20	−etil-benzen	27,73	153,00
13	10	+1,2	+10	−10	−etil-benzen	37,75	104,10
14	12	−1	+10	−10	−etil-benzen	43,05	95,00
15	9	+1,2	−4	−10	−etil-benzen	63,80	112,40
16	11	−1	−4	−10	−etil-benzen	35,1	116,40

Tabelul 3

MATRICEA PLANIFICĂRII

Nr. exp.	x_0	x_1	x_2	x_3	x_4	Randament, %
1	+1	−1	−1	−1	−1	35,10
2	+1	−1	−1	−1	+1	61,63
3	+1	−1	−1	+1	−1	27,73
4	+1	−1	−1	+1	+1	55,28
5	+1	−1	+1	−1	−1	43,05
6	+1	−1	+1	−1	+1	67,90
7	+1	−1	+1	+1	−1	48,43
8	+1	−1	+1	+1	+1	83,65
9	+1	+1	−1	−1	−1	63,80
10	+1	+1	−1	−1	+1	71,50
11	+1	+1	−1	+1	−1	22,61
12	+1	+1	−1	+1	+1	66,50
13	+1	+1	+1	−1	−1	37,75
14	+1	+1	+1	−1	+1	85,83
15	+1	+1	+1	+1	−1	71,78
16	+1	+1	+1	+1	+1	84,47

Modelul obținut cu interacțiuni:

$$Y = 57{,}938 + 5{,}092x_1 + 7{,}419x_2 \pm 0{,}382x_3 + 14{,}157x_4 \pm \pm 0{,}492x_1x_2 \pm 1{,}308x_1x_3 \pm 0{,}112x_1x_4 + 7{,}107x_2x_3 + + 0{,}948x_2x_4 + 0{,}762x_3x_4 + 2{,}751x_1x_2x_3 + 0{,}199x_1x_2x_4 \pm \pm 0{,}662x_1x_3x_4 \pm 3{,}889x_2x_3x_4 \pm 5{,}058x_1x_2x_3x_4.$$

Randamentul maxim se obține pornind de la funcția randament determinată anterior. Căutarea maximului s-a făcut cu metoda BOX. Pe baza metodei prezentate s-au elaborat și implementat algoritmul și programul FORTRAN. S-au obținut valorile factorilor pentru atingerea randamentului maxim, 98,67%:

$x_1 = 1{:}1{,}14$
$x_2 = 11{,}28$
$x_3 = 16$
$x_4 =$ xilen

Concluzii

Aplicarea sistemelor matematice constituie un mod operativ și efcient de optimizare a proceselor chimice. Prelucrarea statistică a datelor experimentale furnizează ponderea de influență a fiecărui factor, precum și interacțiunea dintre factori pentru obținerea randamentului maxim.

Bibliografie

1. LOMBARDINO, J. G., WISEMAN, E. H. și Mc. LAMORE, W. M. J. Med. Chem., **14**, 1971, p. 1 171.
2. LOMBARDINO, J. G., J. Heterocyclic Chem., **13**, 1976, p. 333.
3. ABE, H. și colab. C.A. **51**, 1957, p. 3 499.
4. LOMBARDINO, J. G. și colab. Brevet S.U.A. 3591584, 1971.
5. LOMBARDINO, J. G. și colab. Brevet S.U.A. 3891637, 1975.
6. LOMBARDINO, J. G. și colab. Brevet S.U.A. 4289879, 1981.
7. HILL, M. și colab. J. Org. Chem., **30**, 1965, p. 620.
8. BEU, L., VASILIONI, V., DĂRĂBANȚU, M., BORA, G. și S. TODOR, Brevet R.S.R. 90266, 1985.
9. BEU, L., VASILIONI, V., DĂRĂBANȚU, M., BORA, G., TODOR, S. și RUSSU, J. Brevet R.S.R. 90544, 1986.
10. BEU, L., VASILIONI, V., DĂRĂBANȚU, M., BORA, G., TODOR, S. și RUSSU, J. Brevet R.S.R. 90266, 1986.
11. CURIEVICI, I. Optimizări în industria chimică Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1980.

Intrat în redacție: 17.XII.1987

recenzii

K. WESTERMANN, K.-H. NÄSER și G. BRANDES: „Anorganische Chemie". **Chimie anorganică.** VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1986, 700 pag.

Lucrarea recenzată reprezintă un amplu tratat de chimie anorganică aprobat ca manual pentru învățămîntul superior de specialitate din R.D.G. Utilitatea și succesul cărții sînt relevate prin faptul că ediția actuală este cea de-a 13-a. Prin revizuirea ultimelor ediții, s-a modificat esențial partea I — „Principiile de bază ale chimiei anorganice", punînd un accent mai pronunțat asupra conceptului de reacție chimică și a noțiunilor fizico-chimice legate de acesta, ca și asupra structurii atomice și legăturilor chimice. În partea a II-a, „Elementele din grupele principale", s-au actualizat descrierile proceselor tehnologice și materialul s-a completat cu descrierea unor procedee moderne, cum ar fi, de exemplu, separarea componentelor aerului cu ajutorul sitelor moleculare, metode de purificare a apelor, fabricarea siliciului pentru semiconductori. În partea a III-a, consacrată elementelor de tranziție, s-a completat materialul referitor la formarea combinațiilor complexe și s-au descris unele procedee noi.

Materialul este grupat în 35 de capitole. În capitolul introductiv, se dau noțiunile de bază despre substanțe, cu descrierea sistemelor chimice omogene și eterogene, noțiunile chimice de bază și legile principale ale chimiei. În capitolul al 2-lea consacrat reacțiilor chimice, se descriu simbolurile și formulele chimice, nomenclatura combinațiilor anorganice, ecuațiile chimice, calculele stoichiometrice, entropia și entalpia de reacție, echilibrul chimic și caracteristicile principale ale acestuia. În capitolul al 3-lea se descrie structura atomului, inclusiv fenomenul de radioactivitate și noțiunile elementare referitoare la energia atomică. Urmează capitolul al 4-lea, „Sistemul periodic al elementelor". Capitolul al 5-lea cuprinde descrierea legăturilor chimice în molecule și a interacțiunilor din corpurile solide și lichide. Determinarea structurii prin metode spectroscopice cu utilizarea spectrelor de rotație, de vibrație, a spectrelor electronice și de rezonanță magnetică nucleară constituie subiectul capitolului al 6-lea. În capitolul al 7-lea se prezintă clasificarea reacțiilor chimice, descriindu-se, în special, reacțiile acido-bazice și diferitele teorii ale acestora și reacțiile de oxido-reducere cu referiri speciale la electroliză și la fenomenul de coroziune. În capitolul al 8-lea se tratează cinetica de reacție, dependența vitezei de reacție de temperatură, concentrație și catalizatori. Capitolul al 9-lea este consacrat problemelor de transformare a fazelor, inclusiv aspectele energetice ale acesteia, echilibrului între faze, legii fazelor și aplicării ei la sisteme bicomponente. Partea I se încheie cu un capitol despre geochimie. În partea a II-a a manualului, după primul capitol, consacrat hidrogenului și hidrurilor, în celelalte opt capitole sînt tratate, pe rînd, elementele din grupele principale ale sistemului periodic, începînd cu grupa halogenilor și pînă la grupa metalelor alcaline. În fiecare capitol, materialul este tratat după aceeași schemă: se dă o caracterizare generală a grupei, descrierea proprietăților fizice și chimice ale elementelor, după care urmează cîte un paragraf pentru fiecare element în parte, în care se caracterizează elementul ca atare, starea sa naturală și metodele de obținere, proprietățile fizice și chimice, utilizările practice și principalele combinații. Sînt incluse și scheme tehnologice referitoare la obținerea unor produse de bază.

Partea a III-a cuprinde 16 capitole. Capitolul 1 se referă la locul elementelor de tranziție în sistemul periodic. În capitolul al 2-lea se tratează combinațiile complexe, explicîndu-se noțiunile principale din acest domeniu. Principiile generale ale obținerii metalelor se expun în capitolul al 3-lea. Următoarele capitole sînt consacrate grupelor scandiului, titanului, vanadiului și cromului. Capitolul al 8-lea are ca temă chimia poliacizilor — a izo- și eteropoliacizilor. În continuare, respectînd, în linii mari, schema de expunere menționată, se caracterizează grupa manganului, fierului și platinei, a cuprului, a zincului, a lantanoidelor și actinoidelor, fiecare într-un capitol.

În capitolul al 15-lea se expune chimia combinațiilor carbonilice ale metalelor: structura, metodele de preparare și proprietățile acestora, natura legăturii chimice în carbonilii metalici, reacțiile, derivații și utilizările lor în calitate de catalizatori sau pentru prepararea nichelului și a fierului de puritate ridicată. Ultimul capitol se referă la combinațiile organometalice. Materialul bogat și bine sistematizat permite ca manualul recenzat să fie utilizat nu numai în cadrul învățămîntului organizat, ci și pentru studiu individual sau ca material de referință pentru cadrele din producția și cercetare.

TAMARA AMBRUȘ

CORNELIU ONISCU
EUGEN HOROBA

Studiul procesului de obţinere a esterului *n*-propilic al acidului *p*-hidroxibenzoic

C.Z.: 547.589.4

În lucrare se prezintă un studiu cinetic al procesului de esterificare a acidului p-hidroxibenzoic cu alcool n-propilic, în cataliză omogenă, determinîndu-se constanta de echilibru şi constantele de viteză pentru reacţia de esterificare şi reacţia de hidroliză. Pe baza acestor date, se analizează performanţele diferitelor tipuri de reactoare utilizate în realizarea acestui proces şi se alege varianta optimă.

The kinetics of the esterification reaction of the p-hydroxybenzoic acid with n-propyl alcohol has been studied for the determination of the equilibrium, hydrolysis and esterification constants. The performances of different types of reactors for this process have been analysed and the best variant has been chosen.

В работе представлено кинетическое изучение процесса этерификации п-оксибензойной кислоты н-пропиловым спиртом, при гомогенном катализе, причём определены константа равновесия и константы скорости для реакции этерификации и реакции гидролиза. На основе этих данных проведён анализ лучших результатов, осуществляемых в разных типах реакторов, используемых для проведения этого процесса и выбран оптимальный вариант.

Esterul *n*-propilic al acidului *p*-hidroxibenzoic, cunoscut sub denumirea de nipasol, se utilizează curent în stomatologie ca antiseptic şi dezinfectant, şi pentru conservarea şi sterilizarea alimentelor şi a produselor farmaceutice uşor alterabile (siropuri, infuzii, creme). Se utilizează, de asemenea, pentru combaterea contaminărilor cu bacterii, fungi sau levuri. Puterea antiseptică a sării de sodiu sau potasiu a nipasolului este mult mai mare decît a salicilatului sau benzoatului de sodiu, fapt ce a determinat utilizarea sa în sterilizarea încăperilor şi a halelor avicole [1—3].

În prima parte a lucrării se realizează un studiu cinetic al procesului de esterificare în cataliză omogenă, iar, în partea a doua, se analizează performanţele diferitelor tipuri de reactoare pentru realizarea acestui proces şi se alege varianta optimă.

Studiul cinetic

Studiul cinetic al procesului de esterificare a acidului *p*-hidroxibenzoic cu alcool *n*-propilic a fost condus într-un reactor discontinuu din sticlă şi s-a realizat în următoarele condiţii:

— raport molar între reactanţi, respectiv, acid *p*-hidroxibenzoic/alcool *n*-propilic = 1/10;

— temperatura de reacţie: 97,4°C;

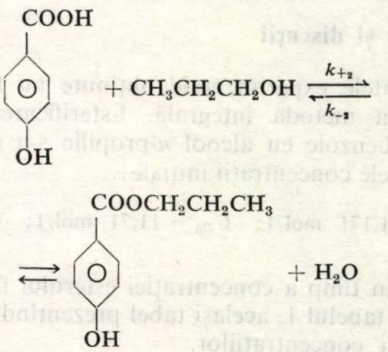
— catalizator acid sulfuric, luat în proporţie de 0,2% faţă de alcool;

— puritatea acidului *p*-hidroxibenzoic: 96%;

— puritatea alcoolului *n*-propilic: 99,7%.

Variaţia concentraţiei reactanţilor în timpul procesului de esterificare s-a determinat prin îngheţarea reacţiei şi titrarea acidităţii cu soluţie de KOH 0,1 N [4].

Esterificarea acidului *p*-hidroxibenzoic cu alcool *n*-propilic are loc conform reacţiei (1):



(1)

Pentru descrierea vitezei procesului de esterificare se propune ecuaţia (2):

$$(-r_A) = (v_{RX}) = k_{+2} C_A C_B - k_{-2} C_X C_C \qquad (2)$$

în care C_A, C_B, C_X, C_C sînt concentraţiile momentane ale acidului, alcoolului, esterului şi, respectiv, a apei.

Conf. dr. ing. CORNELIU ONISCU şi ing. EUGEN HOROBA, Institutul Politehnic — Iaşi. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Înlocuind concentrațiile în funcție de C_X, se obține ecuația (3):

$$(-r_A) = (v_{RX}) = k_{+2}\left[(C_{A0} - C_X)(C_{B0} - C_X) - \frac{k_{-2}}{k_{+2}} C_X(C_{C0} + C_X)\right] \quad (3)$$

unde:

C_X este — concentrația momentană a esterului ($C_X = 0$ la $\tau = 0$);

k_{+2} și k_{-2} — constantele de viteză (aparente) ale semireacțiilor directă și inversă;

C_{A0}, C_{B0}, C_{C0} — concentrațiile molare inițiale, a acidului, alcoolului și a apei.

Dacă reacția se desfășoară într-un reactor discontinuu:

$\left(\frac{dC_X}{d\tau} = v_{RX}\right)$, prin integrarea ecuației (3) rezultă:

$$k_{+2}\tau = \Phi(C_X) + \Phi(0) \quad (4)$$

Funcția $\Phi(C_X)$ obținută prin integrarea ecuației (3) are forma [5, 6]:

$$\Phi(C_X) = \frac{1}{\sqrt{B^2 - 4AD}} \ln \frac{B + 2AC_X - \sqrt{B^2 - 4AD}}{B + 2AC_X + \sqrt{B^2 - 4AD}} \quad (5)$$

în care:

$A = 1 - 1/K_c$; $B = (C_{A0} + C_{B0} + C_{C0}/K_c)$; $D = C_{A0}C_{B0}$

$K_c = k_{+2}/k_{-2}$ este constanta de echilibru a reacției (1), determinată grafic prin extrapolare la timp infinit (echilibru):

$$K_c = \lim_{\substack{C_X \to C_{Xe} \\ \tau \to \tau_e}} \frac{C_X(C_{C0} + C_X)}{(C_{A0} - C_X)(C_{B0} - C_X)} \quad (6)$$

Din panta reprezentării $\Phi(C_X)$ în funcție de τ a valorilor experimentale C_X și τ, se deduce k_{+2} cu relația (4), iar în funcție de aceasta și de constanta de echilibru se calculează k_{-2}.

Rezultate și discuții

Rezultatele experimentale obținute au fost prelucrate prin metoda integrală. Esterificarea acidului *p*-hidroxibenzoic cu alcool *n*-propilic s-a realizat cu următoarele concentrații inițiale:

$C_{A0} = 1{,}171$ mol/l; $C_{B0} = 11{,}71$ mol/l; $C_{C0} = 0{,}195$ mol/l.

Variația în timp a concentrației esterului format este redată în tabelul 1, același tabel prezentînd și variația raportului concentrațiilor.

Din limita la echilibru a raportului produselor concentrațiilor, redată grafic în figura 1, s-a determinat valoarea constantei de echilibru $K_c = 2{,}63$, iar din reprezentarea ecuației (4) în coordonatele (C_X) și τ se deduce $k_{+2} = 1{,}45 \cdot 10^{-5}$ l·mol^{-1}s^{-1}. Valoarea constantei k_{-2} calculată în funcție de K_c și k_{+2} este $k_{-2} = 0{,}55 \cdot 10^{-5}$ l·mol^{-1}·s^{-1}.

Tabelul 1

DATE CINETICE LA ESTERIFICAREA ACIDULUI *p*-HIDROXIBENZOIC CU ALCOOL *n*-PROPILIC

Nr. crt.	τ, h	x_A	C_X, kmol/m^3	$\frac{(C_{A_0} - C_X)(C_{B_0} - C_X)}{C_X(C_{C_0} + C_X)}$	Φ, C_X
1	0,00	0,00	0,00	70,32	0,248
2	0,25	0,521	0,610	12,68	0,314
3	0,50	0,542	0,635	11,25	0,318
4	0,75	0,593	0,694	8,51	0,329
5	1,00	0,615	0,720	7,52	0,335
6	1,50	0,700	0,820	4,59	0,359
7	2,00	0,767	0,898	3,00	0,385
8	2,50	0,805	0,942	2,30	0,404
9	3,00	0,850	0,995	1,59	0,435
10	4,00	0,901	1,055	0,89	0,493
11	5,00	0,952	1,115	0,40	0,792
12	6,00	0,953	1,116	0,39	0,856

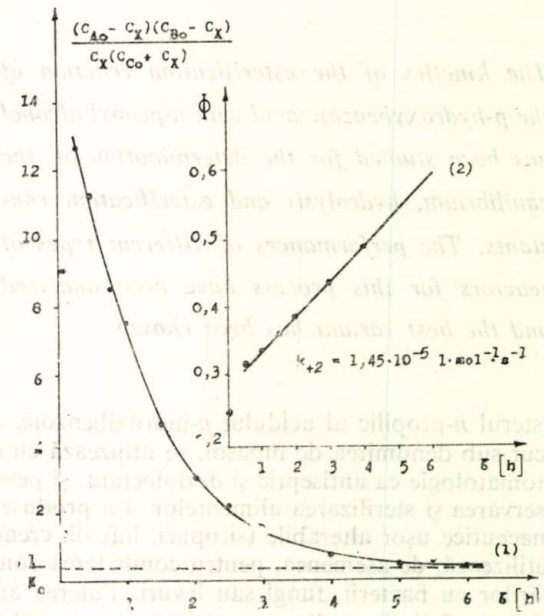


Fig. 1. Variația raportului concentrațiilor în timp *(1)* și diagrama cinetică la esterificarea acidului *p*-hidroxibenzoic cu alcool *n*-propilic.

Compararea performanțelor reactoarelor

În continuare, se analizează performanțele diferitelor tipuri de reactoare. În acest scop, s-a determinat compoziția inițială și momentană a masei de reacție, iar rezultatele sînt prezentate în tabelul 2.

a. Reactor discontinuu

În proces discontinuu, reacția de esterificare decurge în sistem omogen, în reactor cu amestecare perfectă, pentru care timpul de reacție se determină cu ecuația (7):

$$\tau_r = -\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{(-r_A)} \quad (7)$$

care prin schimbarea variabilei: $C_X = C_{A0} - C_A$ devine:

Tabelul 2

COMPOZIȚIA MASEI DE REACȚIE

Nr. crt.	Denumirea componentului	Masa moleculară	Compoziția, kmol/m³	
			inițială	momentană
1	Acid *p*-hidroxibenzoic	138	$C_{Ao} = 1{,}171$	$C_A = 1{,}171\ (1 - X_A)$
2	Alcool *n*-propilic	60	$C_{Bo} = 11{,}71$	$C_B = 11{,}71 - 1{,}171\ X_A$
3	Ester	180	0	$C_X = 1{,}171\ X_A$
4	Apa	18	$C_{Co} = 0{,}195$	$C_C = 0{,}195 + 1{,}171\ X_A$

$$\tau_r = \int_0^{C_X} \frac{dC_X}{(v_{RX})} \tag{8}$$

Înlocuind în ecuația (8) expresia vitezei de reacție descrisă prin ecuația (3), se obține ecuația (9):

$$\tau_r = \frac{1}{k_{+2}} \int_0^{C_X} \frac{dC_X}{(C_{A_0} - C_X)(C_{B_0} - C_X) - \frac{1}{K_c}(C_{C_0} + C_X)C_X} \tag{9}$$

a cărei soluție integrată, după introducerea valorilor concentrațiilor inițiale și ale constantelor de viteză, este:

$$\tau_r = 5961{,}75 \ln \frac{1{,}24\ C_X - 24{,}523}{1{,}24\ C_X - 1{,}387} \tag{10}$$

și permite determinarea corelației timp-conversie.

Admițînd timpul de operare de 1,5 h, necesar pentru încărcarea reactorului, distilarea excesului de alcool, descărcarea produselor de reacție și pregătirea reactorului pentru o nouă șarjă, s-a calculat productivitatea pentru 1 m³ reactor în 24 h, la diverse conversii, iar rezultatele sînt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3

PERFORMANȚELE REACTORULUI DISCONTINUU

Nr. crt.	x_{Af}	C_X, kmol/m³	τ_r, h	$\tau_{op.}$, h	Nr. șarje	P_d, kg ester/24 h m³
1	0,40	0,4680	0,86	1,5	10,17	857,6
2	0,50	0,5855	1,18	1,5	8,95	943,2
3	0,60	0,7026	1,58	1,5	7,79	985,2
4	0,70	0,8197	2,12	1,5	6.63	978,5
5	0,75	0,8783	2,48	1,5	6,03	953,3
6	0,80	0,9368	2,94	1,5	5,40	910,7
7	0,85	0,9953	3,58	1,5	4,71	843,9
8	0,90	1,0539	4,67	1,5	3,89	738,0

Astfel, pentru $x_{Af} = 0{,}6$, concentrația esterului format fiind $C_X = 0{,}7026$ mol·l^{-1}, rezultă timpul de reacție de 1,58 h. Numărul de șarje va fi:

$$n = \frac{24}{1{,}5 + 1{,}58} = 7{,}79 \text{ șarje}$$

Pentru 1 m³ reactor, în 24 h se obțin:

$$P_d = C_X \cdot M_{\text{ester}} \cdot n = 0{,}7026 \cdot 180 \cdot 7{,}79 = 985{,}2 \text{ kg ester.}$$

În mod similar, s-au efectuat calculele și pentru celelalte conversii.

b. Reactor continuu cu amestecare perfectă

Pentru reactorul continuu cu amestecare perfectă, ecuația de proiectare are forma [7]:

$$t_s = \frac{V}{Mv_0} = \frac{x_A}{(-r_A)} C_{A_0} = \frac{C_X}{(v_{RX})} \tag{11}$$

în care:

t_s este timp spațial;
V — volumul reactorului;
M_{v0} — debitul volumetric de alimentare.

Din relația (3), prin introducerea valorilor numerice ale mărimilor, rezultă:

$$(-r_A) = (v_{RX}) = 0{,}899 \cdot 10^{-5}\ C_X^2 - 18{,}785 \cdot 10^{-5}\ C_X + 19{,}882 \cdot 10^{-5} \tag{12}$$

Pentru $x_{Af} = 0{,}5$ ($C_X = 0{,}5855$) se obține:

$(-r_A) = 9{,}19 \cdot 10^{-5}$ kmol/m³·s sau:
$(v_{RX}) = 165{,}42 \cdot 10^{-4}$ kg ester/m³·s.

Pentru 1 m³ reactor, cantitatea de ester ce se obține în 24 h va fi:

$$P_c = 165{,}42 \cdot 10^{-4} \cdot 24 \cdot 3600 = 1429{,}2 \text{ kg ester.}$$

În mod similar, s-a calculat producția realizată pe m³ reactor pentru diverse valori ale conversiei, iar rezultatele sînt prezentate în tabelul 4.

Tabelul 4

PRODUCTIVITATEA COMPARATĂ LA REACTOR DISCONTINUU, CONTINUU CU AMESTECARE PERFECTĂ ȘI SERIE DE DOUĂ REACTOARE CONTINUE CU AMESTECARE PERFECTĂ

Nr. crt.	x_{Af}	$(-r_A)\ 10^5$, kmol/m³ s	P_d, kg ester / 24 h m³	P_c, kg ester / 24 h m³	P_b, kg ester / 24 h m³
1	0,40	11,28	857,6	1 754,3	2 003,2
2	0,50	9,19	943,2	1 429,2	1 470,6
3	0,60	7,13	985,2	1 108,8	1 400,9
4	0,70	5,09	978,5	791,6	1 138,2
5	0,75	4,08	953,3	634,5	1 019,3
6	0,80	3,07	910,7	477,4	827,8
7	0,85	2,08	843,9	323,5	639,6
8	0,90	1,08	738,0	168,0	433,6

c. Serie de două reactoare cu amestecare perfectă

Pentru determinarea performanței unei baterii de două reactoare cu amestecare perfectă, egale, legate în serie, se reprezintă grafic viteza de reacție în funcție de concentrația momentană C_A (fig. 2). Din grafic, se determină timpul spațial.

Astfel, pentru $x_{Af} = 0{,}5$ se obține din grafic:

$$-\operatorname{tg}\alpha = 3{,}231 \cdot 10^{-4}$$

și timpul spațial este:

$$t_s = 3{,}1 \cdot 10^3 \text{ s.}$$

Cu această valoare, se calculează debitul și productivitatea, pentru 1 m³ volum de reacție (2 reactoare a 0,5 m³ fiecare), iar rezultatele sînt prezentate în tabelul 4.

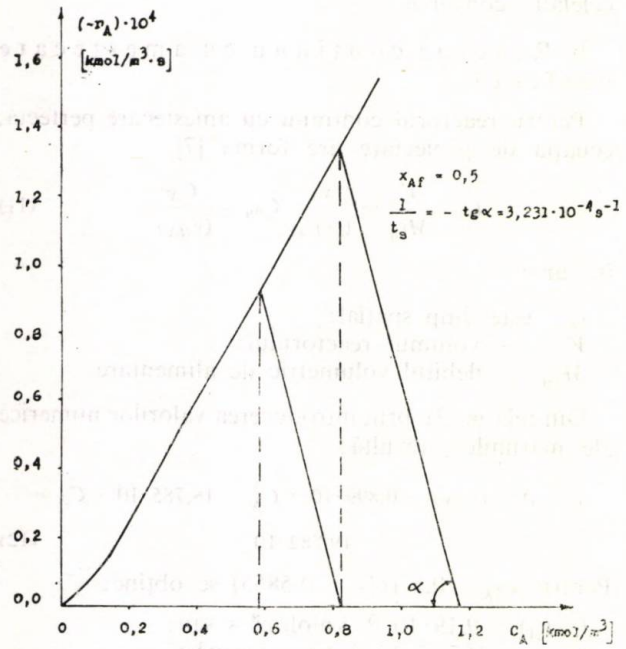


Fig. 2. Variația vitezei de reacție în funcție de concentrație.

Comparînd productivitatea realizată pentru cele trei moduri de realizare a procesului (tabelul 4) rezultă că, la conversii mici (pînă la 0,6), productivitatea proceselor continue este superioară proceselor discontinue, iar, la conversii mari, în procesele discontinue, se realizează o productivitate mai mare. Din compararea performanțelor realizate într-un reactor continuu și în bateria de două reactoare legate în serie, rezultă că ultima are productivitate mai mare.

Prin urmare, alegerea procesului continuu sau discontinuu se face în funcție de producția ce urmează a fi realizată și de valoarea conversiei impuse.

Concluzii

1. S-a realizat un studiu cinetic pentru procesul de esterificare a acidului *p*-hidroxibenzoic cu alcool *n*-propilic, stabilindu-se valorile constantelor cinetice și constanta de echilibru.

2. S-a comparat performanța reactoarelor discontinue și continue, stabilindu-se că, la conversii mari, procesele discontinue oferă productivitate mai mare, în timp ce, la conversii mici, avantajele sînt ale proceselor continue, în care bateria are productivitate superioară.

Bibliografie

1. ONISCU, C., „Tehnologia produselor farmaceutice", Lit. Inst. Politehnic, Iași, 1983, p. 185.
2. LEBEAU, P., „Traité de Pharmacie Chimique", Ed. Masson, Paris, 1956, p. 1 084.
3. RUNTI, G., „Fondamenti di chimica farmaceutica", Ed. Lint, Triest, 1972, p. 435.
4. ONISCU, C., Bul. Inst. Polit. Iași, **14** (18), 3—4, 1968, p. 245.
5. ONISCU, C. și HOROBA, E., Rev. Chim. (București), **35**, nr. 7, 1984, p. 591.
6. EMANUEL, N. și KNORRE, D., „Cinetique chimique", Mir, Moscow, 1975, p. 173.
7. MIHAIL, R. și MUNTEAN, O., „Reactoare chimice", Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1983, p. 73, p. 103.
8. MUKHLYONOV, I. P. „Calculations of Chemical Technological Processes", Mir, Moscow, 1979.

Intrat în redacție: 18.I.1988

ANGELICA POPA
CONSTANTIN LUCA
GHEORGHE MIHĂILĂ

Noi tipuri de compuși de incluziune*

II. Clatrați ai benzenului hexasubstituit „Hexa—Hosts".

C.Z.: 547.537–386

Lucrarea prezintă o privire de ansamblu asupra compușilor de incluziune avînd drept gazde benzen hexasubstituit, cunoscut în literatura de specialitate sub denumirea de „hexa-hosts". Sînt prezentate 35 de tipuri de gazde obținute prin modificarea catenelor laterale ale benzenului și se discută pe larg modificările structurale ale unor compuși de incluziune formați și modificările în selectivitate ale acestora în raport cu componenții oaspeți. Sînt prezentate, de asemenea, unele aspecte privind selecții configurationale și conformationale ale oaspetelui și posibilități de obținere a unei gazde chiral.

The paper generally deals with the inclusion compounds whose hosts are the hexasubstituted benzenes, known in the technical literature as "hexa-hosts"; 35 types of hosts obtained by the modification of the side rings of the benzene are presented and the structural modifications of some of the obtained inclusion compounds are largely discussed. The changes of their selectivity related to the host components are also presented. Some aspects regarding the shape and structure selection of the guest and the possibility of obtaining some chiral hosts are presented, too.

В работе представлен общий взгляд на соединения включения, в которых « хозяином » является гексазамещенный бензол, известый в специальной литературе под названием « гекса-гостс ». Жредставлены 35 типов соединений « хозяев », полученных путем изменения боковых цепей бензола и широко обсуждаются структурные изменения ряда полученных соединений включения и изменение селективности этих соединений по отношению к гостевым компонентам. Представлены также некоторые аспекты касающиеся конфигурационной и конформационной селекции соединения « гостя » и возможности получения хиральных « хозяев ».

Făcînd o paralelă între unitatea hexamerică formată din rețelele-gazdă ale hidrochinonei, fenolului și compușilor lui Dianin (fig. 1, a) și structura benzenului convenabil hexasubstituit (fig. 1, b), Mac Nicol și colaboratorii au conchis că ultimul tip de molecule poate poseda o tendință mult mai mare la cristalizare și la formare de rețele-gazdă cu interesante proprietăți de incluziune [1, 2]. Ei au denumit aceste gazde „hexa — hosts", termen care a fost apoi preluat de întreaga literatură de specialitate.

După cum se vede din figura 1, b, catenele laterale, formate în general dintr-un rest aril (*R*), sînt atașate la nucleul benzenic central printr-un atom sau grup de atomi, simbolizați prin *Z*.

Unitatea (1b) corespunde la unitatea hexamerică (1a) atît în raport cu aspectele geometrice generale, cît și în dimensiuni, distanțele *d* și *d'* fiind egale.

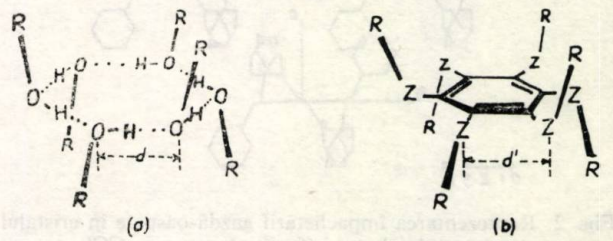


Fig. 1. Comparare între unitatea hexamerică existentă în rețeaua — gazdă a clatratului de hidrochinonă (*a*) și analogul cu benzen hexasubstituit (*b*).

1. *Benzeni hexasubstituiți cu Z = S, O sau Se*

Primul compus din această categorie, hexakis(feniltio)benzenul, $C_6(SPh)_6$, a fost preparat inițial, într-un randament scăzut, prin reacția dintre C_6Cl_6 și PhSCu [3]. Mai tîrziu, acest compus, precum și omologul său cu seleniu, $C_6(SePh)_6$, au fost obținuți, în randamente mult îmbunătățite, circa 90%, folosind reacția dintre C_6H_6 și PhSNa sau PhSeNa, în mediu de hexametilfosforamidă (HMPA) [4]. Întrucît HMPA

* Nota I a apărut în Rev. Chim. (București) 39, nr. 3, 1988, .p, 231

Prof. dr. Chim. ANGELICA POPA, dr. ing. CONSTANTIN LUCA și conf. dr. ing. GHEORGHE MIHĂILĂ, Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.

este un solvent foarte toxic, el a fost înlocuit ulterior cu dimetiletilenuree (DMEU) care s-a dovedit un solvent foarte bun [5] atît în obținerea hexakis(ariltio) benzenilor, cît și în sinteza hexakis(ariloxi)benzenilor

Hexakis(feniltio)benzenul (1) are proprietatea de a include molecule oaspete care conțin clor (tabelul 1). Studiile cu raze X [2, 6] ale compusului de incluziune cu CCl_4 arată că acești compuși cristalizează în sistemul hexagonal, grup spațial R_3 (tabelul 2), cu trei molecule-gazdă și șase molecule-opaspete în unitatea celulară. Adevărata structură de clatrat a acestui compus poate fi văzută în diagrama de împachetare (fig. 2), moleculele-gazdă care desăvîrșesc cavitatea (cele situate deasupra și dedesubtul cavității) fiind omise pentru claritate [6].

Pentru compusul (2), $C_6(OPh)_6$, nu au fost găsite, pînă în prezent, proprietăți de incluziune; el cristalizează nesolvatat din DMF, cristalii fiind triclinici, grup spațial P_1. Derivatul său 3,5-dimetil, (3), formează, însă, ușor clatrați cu nitrometan, acetonă, acetonitril [7]; caracteristicile structurale ale compusului de incluziune: gazdă 3-acetonitril, fiind prezentate în tabelul 2.

Analogul (4) cu seleniu, $C_6(SePh)_6$, reprezintă, de asemenea, o gazdă care la recristalizare din pentacloretan, care conține exces de CBr_4 sau CCl_4, formează ușor compuși de incluziune, raportul gazdă/oaspete fiind de 1/2 (tabelul 1). Acești compuși de incluziune au o adevărată structură de clatrat, analoagă cu a clatratului gazdă (1) — CCl_4.

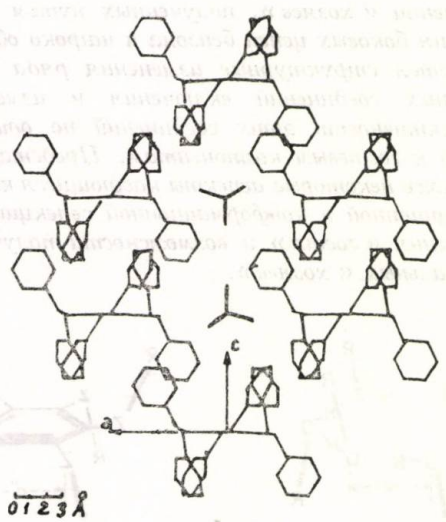


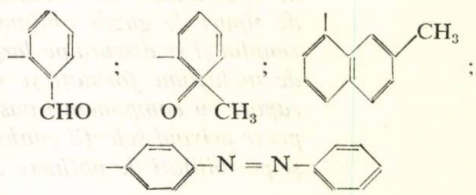
Fig. 2. Reprezentarea împachetării gazdă-oaspete în cristalul clatratului hexakis(feniltio)benzen — CCl_4.

2. *Benzeni hexasubstituiți, în care* $Z = -CH_2S-$, $-CH_2O-$ *sau* $-CH_2Se-$

S-a cercetat, totodată, comportarea la incluziune a unui mare număr de benzeni hexasubstituiți, în care legătura dintre nucleul central și cel din catenele laterale se realizează printr-un număr mai mare de atomi. Acești compuși au fost obținuți prin acțiunea unui tiol, fenol, selenol sau alcool adecvat asupra hexakis(brommetil)benzenului, $C_6(CH_2Br)_6$, în mediu alcalin [2]. Principalele gazde studiate, ca și compușii de incluziune formați sînt prezentați în tabelul 1. Hexakis(feniltiometil)benzenul (5), ca și analogul său cu oxigen, (11), prezintă proprietăți interesante de gazdă, dar nu a fost găsită o comportare similară pentru compusul înrudit cu seleniu. Introducerea de substituenți în ciclul fenil conduce, în multe cazuri, la obținerea de gazde cu apreciabile proprietăți de incluziune (tabelul 1). Se menționează că hexakis(*p-terț*-butilfeniltiometil)benzenul (6) este o gazdă cu proprietăți speciale ce formează compuși de incluziune cu un domeniu foarte larg de specii-oaspete; în acest caz, și analogul cu seleniu (18) prezintă proprietăți de gazdă, pe cînd cel cu oxigen nu.

Este de remarcat și faptul că compușii (10) și (17) (tabelul 1), care au în catenele laterale cicluri saturate, posedă abilitatea de a forma compuși de incluziune.

Rezultate interesante au fost obținute și de către W e b e r și colaboratorii [13], care au stabilit abilitatea gazdelor cu formula generală $C_6(CH_2OAr)_6$, unde Ar este:



de a forma compuși de incluziune cristalini cu molecule-oaspete polare, ca: tetrametiluree, 2,6-dimetilpiridină, 2,4,6-trimetilpiridină, dimetilacetamidă, hexametilformamidă, cloracetonitril, 2,2,4-tricloretanol, diglicină și chiar formare de complecși cu eterii coroană.

3. *Benzeni hexasubstituiți:* $Z = -CH_2-S-(CH_2)_n-$ $(n = 1-3)$

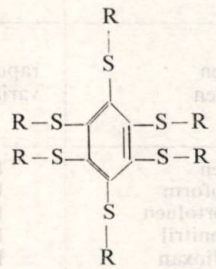
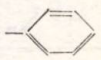
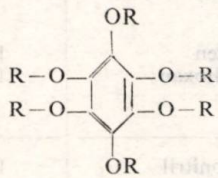
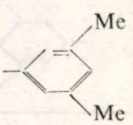
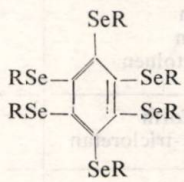
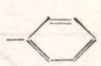
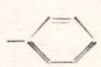
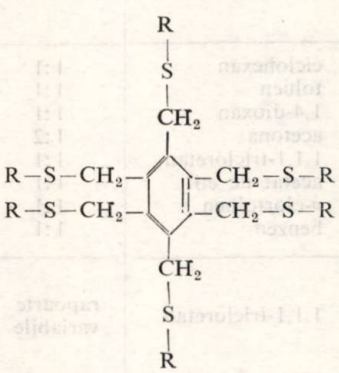
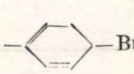
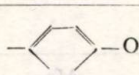
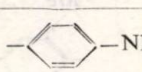
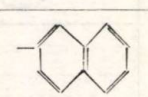
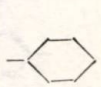
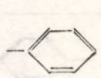
Hexakis(benziltiometil)benzenul (19), care are trei grupe de atomi, $-CH_2-S-CH_2-$, în legătura dintre cicluri prezintă, de asemenea, apreciabile proprietăți de incluziune. Substituția, în fiecare din cele șase cicluri aromatice ale compusului (19), produce în fiecare caz o nouă gazdă: (20)—(30); cele mai generale proprietăți de incluziune fiind găsite pentru compușii substituiți în poziția meta (21), (25) și pentru compusul (29) (tabelul 1). Analogul cu trifluormetil (27), care se aseamănă aproape perfect cu gazda (21) în structură, formă și volum molecular, nu egalează proprietățile generale de incluziune ale acestei gazde, sugerînd că dimensiunile și polaritatea substituentului meta sînt importante.

Creșterea lungimii legăturii dintre fiecare ciclu extern și nucleul aromatic central al moleculei-gazdă conduce la modificări structurale importante față de gazda (1). Astfel, compusul de incluziune: gazdă (19) — dioxan-1,4 cristalizează în sistemul monoclinic, grup spațial $P2_1/c$, cu două molecule-gazdă și două molecule-oaspete în celula unitară (tabelul 2). Aranjamentul împachetării gazdă-oaspete este arătat în figura 3, moleculele-gazdă și oaspete, de deasupra și dedesubtul celor arătate fiind direct suprapuse în această vedere [10].

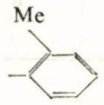
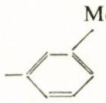
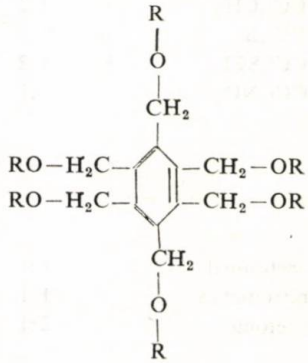
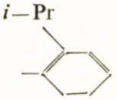
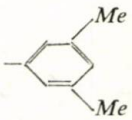
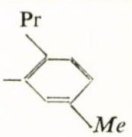
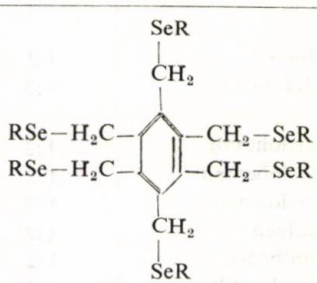
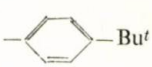
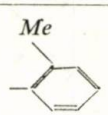
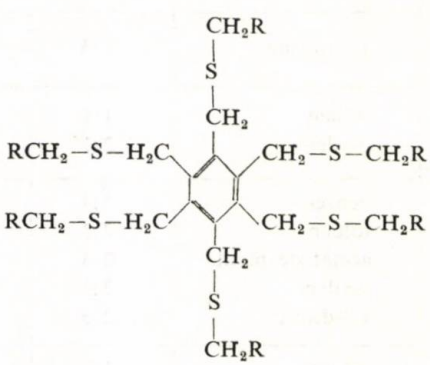
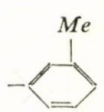
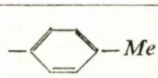
Toate moleculele-gazdă și oaspete sînt situate în centre cristalografice ale simetriei pe planul *bc*. Unghiul ascuțit dintre normala la planul ciclului benzenic central și axa *c* este de 36°. Compusul de incluziune format este de tipul clatratului adevărat, forma scaun a moleculei oaspete de 1,4-dioxan fiind acomodată în cavități efectiv închise.

Tabelul 1

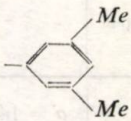
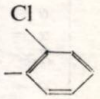
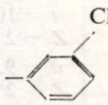
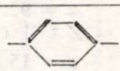
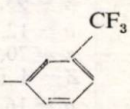
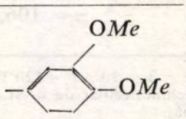
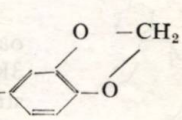
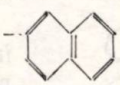
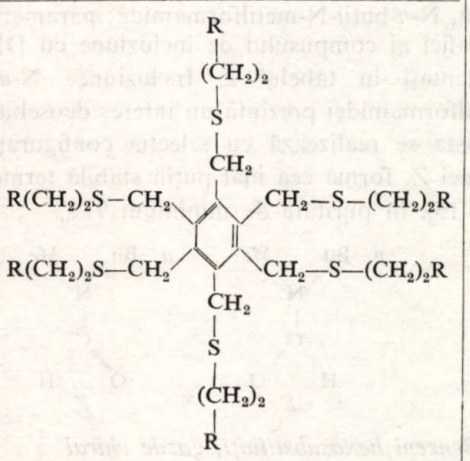
COMPUȘI DE INCLUZIUNE REPREZENTATIVI FORMAȚI DIN MOLECULE DE BENZEN HEXASUBSTITUIT

Nr. comp.	Compus-gazdă formula generală	R	Compus-oaspete	Raport molar gazdă/oaspete	Ref.
1	2	3	4	5	6
1			CCl_4 CCl_3CH_3 CCl_3Br CCl_3SCl CCl_3NO_2	1:2 1:2 1:1 1:2 1:1	[1, 2, 6] [2] [1, 2] [2] [2]
3			acetonitril nitrometan acetonă	1:1 1:1 2:1	[7] [7] [7]
4			CCl_4 CBr_4	1:2 1:2	[4] [4]
5			toluen 1,4-dioxan	1:1 1:2	[1, 2] [1, 2]
6			ciclohexan cicloheptan ciclooctan toluen iodbenzen fenilacetilenă 1-metilnaftalen 2-metilnaftalen bromoform hexametildisilan squalene	1:2 1:2 1:2 1:2 1:2 1:2 1:2 1:2 1:2 2:1 2:1	[2] [1, 2] [1, 2] [1, 2] [1, 2] [1, 2] [2] [2] [1, 2] [2] [2, 8]
7			acetonă metanol	1:3 1:4	[2] [2]
8			1,4-dioxan	1:3	[2]
9			toluen *o*-xilen	1:1 2:1	[2] [2]
10			benzen toluen acetat de metil *o*-xilen 1,4-dioxan	2:3 2:3 2:3 2:3 2:3	[2] [2] [2] [2] [2]
11			toluen 1,4-dioxan tetrahidrotiofen	1:2 1:3 1:1	[1, 2] [1, 2] [2]

(Continuare tabelul 1)

1	2	3	4	5	6
12			1,4-dioxan	1:2	[9]
13			toluen benzen	rapoarte variabile	[9]
14			toluen cloroform *p*-clortoluen acetonitril 1,4-dioxan	1:1 1:2 1:1 1:2 1:2	[9] [9] [9] [9] [9]
15			benzen 1,4-dioxan	1:2 1:2	[9] [9]
16			acetonitril eterdietilic toluen *p*-xilen *p*-clortoluen	1:1 1:1 1:1 1:1 1:1	[9] [9] [9] [9] [9]
17			cloroform 1, 1, 1-tricloretan	1:1 1:1	[2] [2]
18			ciclooctan toluen 1,4-dioxan	2:3 2:3 2:3	[2] [2] [2]
19			ciclohexan toluen 1,4-dioxan acetonă 1,1,1-tricloretan acetat de etil *p*-clortoluen benzen	1:1 1:1 1:1 1:2 1:1 1:1 1:1 1:1	[1, 2] [1, 2] [1, 2] [1, 2] [10] [10] [10] [10]
20			1,1,1-tricloretan	rapoarte variabile	[10]
21			1,4-dioxan benzen acetonă ciclohexan *p*-xilen *o*-xilen etilbenzen anisol furan acetat de etil	1:1 1:1 1:2 1:1 1:1 1:1 1:1 1:1 1:2 1:1	[10] [10] [10] [10] [10] [10] [10] [10] [10] [10]
22			1,4-dioxan benzen	1:1 1:1	[10] [10]

(Continuare tabelul 1)

1	2	3	4	5	6
23			benzen ciclohexan 1,1,1-tricloretan	1 :1 1 :2 1 :2	[10] [10] [10]
24			nitrometan	1 :3	[10]
25			ciclohexan benzen 1,1,1-tricloretan 1,4-dioxan toluen acetat de etil	1 :1 1 :1 1 :1 1 :1 1 :1 1 :1	[10] [10] [10] [10] [10] [10]
26			1,4-dioxan	rapoarte variabile	[10]
27			anisol toluen	1 :1 1 :1	[10] [10]
28			1,4-dioxan	1 :4	[10]
29			toluen benzen anisol 1,4-dioxan acetat de etil nitrometan acetonă	1 :1 1 :1 1 :1 1 :2 1 :2 1 :2 1 :2	[10] [10] [10] [10] [10] [10] [10]
30			benzen 1,4-dioxan	1 :2 2 :3	[10] [10]
31			1,4-dioxan benzen toluen tetrahidropyran fluorbenzen clorbenzen brombenzen iodbenzen 1,1,1-tricloretan	1 :1 1 :2 1 :2 2 :3 1 :2 1 :2 2 :3 1 :1 1 :1	[11, 12] [11] [11] [11] [11] [11] [11] [11] [11]

Pentru a se cerceta efectul prelungirii în continuare a catenelor laterale din componentul-gazdă, au fost preparaţi compuşii hexakis(feniletiltiometil)benzen (31) şi hexakis(fenilpropiltiometil)benzen, (32). Compusul (31) prezintă încă proprietăţi generale de incluziune (tabelul 1); studiile efectuate asupra structurii compusului-gazdă (31) — dioxan 1,4 indică menţinerea structurii de clatrat, sistemul de cristalizare fiind triclinic, cu o moleculă-gazdă şi una oaspete în unitatea celulară (tabelul 2).

Compusul (32) nu manifestă abilitate evidentă la incluziune, compusul nesolvatat fiind obţinut din ciclohexan, nitrometan şi acetonă [11].

Tabelul 2

PARAMETRII CRISTALOGRAFICI AI UNOR COMPUȘI DE INCLUZIUNE AI BENZENULUI HEXASUBSTITUIT

Gazdă	Oaspete	Raport molar gazdă / oaspete	Grup spațial	Parametrii rețelei	Ref.
1[a]	CCl_4	1/2	$R\bar{3}$	$a = 14,263$; $c = 20,717$ Å $Z = 3$ (gazdă).	[2, 6]
3	acetonitril	1/1	$P\ 1$	$a = 14,505(3)$; $b = 14,663(3)$; $c = 14,869(4)$ Å; $\alpha = 117,46(2)$; $\beta = 109,43(2)$; $\gamma = 62,95(2)$; $Z = 2$ (gazdă).	[7]
6	squalene	2/1	$P\ 1$	$a = 14,710(5)$; $b = 15,773(6)$; $c = 20,417(5)$ Å; $\alpha = 107,40(2)$; $\beta = 113,90(3)$; $\gamma = 81,93(3)$; $Z = 2$ (gazdă).	[8]
19	1,4-dioxan	1/1	$P\ 2_1/c$	$a = 10,542$; $b = 20,863$; $c = 12,496$ Å; $\beta = 95,48°$; $Z = 2$ (gazdă)	[10]
21[b]	*p*, *o*-xilen	1/1	$P2_1/c$	$a = 9,62$; $b = 15,45$; $c = 22,72$ Å $\beta = 111,0°$, $Z = 2$ (gazdă)	[10]
31	1,4-dioxan	1/1	$P\ 1$	$a = 9,623(2)$; $b = 12,520(4)$; $c = 12,763$ Å; $\alpha = 92,39(3)$; $\beta = 97,19(2)$; $\gamma = 103,15(2)$; $Z = 1$ (gazdă).	[12]
33	$KSCN \cdot H_2O$	1:3:1c	$P\ 2/c$	$a = 15,249(2)$; $b = 10,087(2)$; $c = 30,328(6)$ Å; $\beta = 95,10(2)°$; $Z = 2$ (gazdă)	[14]
34	DMF	1/2	$P\ 1$	$a = 12,511(3)$; $b = 12,781(3)$; $c = 13,224(3)$ Å; $\alpha = 70,94(1)$; $\beta = 66,04(2)$; $\gamma = 75,27(2)°$; $Z = 1$ (gazdă)	[14]
35	CH_3COOH	1/4	$P2/1$	$a = 16,320(5)$; $b = 13,870(4)$; $c = 16,731(7)$ Å; $\beta = 106,47(3)°$; $Z = 2$ (gazdă)	[16]

a) Valorile *a* și *c* se referă la unitatea celulară hexagonală ($\alpha = \beta = 90°$, $\gamma = 120°$); pentru celelalte grupuri spațiale unghiurile nespecificate sînt de 90°
b) Cristali preparați prin recristalizare dintr-un amestec echimolecular de *o*- și *p*-xilen, selectivitate marcantă pentru izomerul para (85%).
c) Raportul molar gazdă (33) — sulfocianura de potasiu — apă.

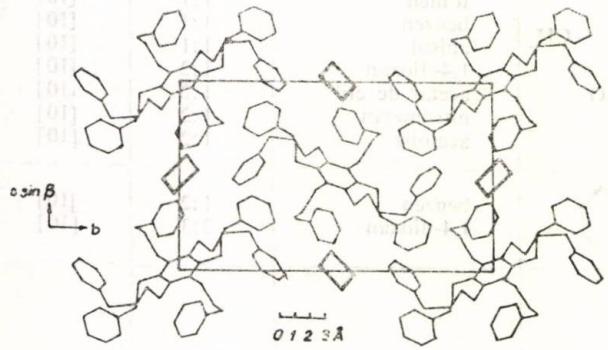


Fig. 3. Reprezentarea împachetării gazdă-oaspete în cristalul clatratului hexakis(benziltiometil)benzen-1,4-dioxan.

4. *Benzeni hexasubstituiți: $Z = -CH_2-NR-CH_2-$; selecții configurationale ale oaspetelui*

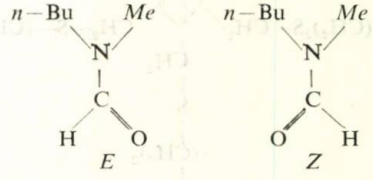
Prin reacția hexakis(brommetil)benzenului, $C_6(CH_2Br)_6$, cu benzilamina în mediu de hexan, se obține în randament bun hexamina $C_6(CH_2-NH-CH_2Ph)_6$ (14), care, deși nu prezintă proprietăți de incluziune, reprezintă un precursor important pentru sinteza de noi molecule-gazdă. Astfel, prin refluxarea acesteia cu anhidrida unui acid adecvat, fie ca atare, fie în soluție de acetat de etil, se poate obține o gamă largă de hexamide [14], dintre care se menționează două, care prezintă proprietăți speciale:

$C_6(CH_2N(COCH_2OCH_2OCH_3)-CH_2Ph)_6$ (33)

$C_6(CH_2-N(COCF_3)-CH_2Ph)_6$ (34)

Hexamida 33 formează compuși de incluziune cu oaspeții ionici; compusul de incluziune gazdă 33—$3KSCN \cdot H_2O$ fiind primul compus de acest fel studiat structural. Cristalizează în sistemul monoclinic, grup spațial P2/c, cu două molecule oaspete pe unitatea celulară (tabelul 2).

Hexamida (34), formează compuși de incluziune în raport gazdă-oaspete de 1:2, cu nitrometan, tetrametiluree, N,N-dimetilformamidă, N,N-dimetilacetamidă, N-*n*-butil-N-metilformamidă; parametrii cristalografici ai compusului de incluziune cu DMF fiind prezentați în tabelul 2. Incluziunea N-*n*-butil-N-metilformamidei prezintă un interes deosebit, întrucît aceasta se realizează cu selecția configurațională a formei *Z*, forma cea mai puțin stabilă termodinamic [14, 15], în puritate de minimum 97%.



5. *Benzeni hexasubstituiți, gazde chiral*

Avîndu-se în vedere că în ultimii 15 ani s-a înregistrat o creștere a interesului pentru fenomenul de chiralitate, MacNicol și colaboratorii [16] au efectuat cercetări în scopul obținerii unei molecule chirale pe bază de benzen hexasubstituit.

Pentru aceasta au preparat compusul optic activ hexakis(R—α-feniletiltiometil)benzenul,

Tabelul 3

INCLUZIUNEA SELECTIVĂ A UNOR GAZDE PE BAZĂ DE BENZEN HEXASUBSTITUIT

Gazda	Amestec echimolecular de componenți oaspeți	Procente molare de oaspete inclus			Raportul general gazdă/oaspete	Ref.
		I	II	III		
5	*o*-xilen-*p*—xilen	90	10	—	1:2	[2, 17]
	o-xilen-*m*—xilen	45	55	—	1:2	[2]
6	*o*-xilen—*p*-xilen	95	5	—	1:2	[2, 17]
	o-xilen—*m*-xilen	85	15	—	2:3	[2, 17]
	mesitilen—pseudocumen	10	90	—	1:2	[2, 17]
	ciclopentan—ciclohexan-cicloheptan	20	45	35	1:2	[2]
9	*o*-xilen—*p*-xilen	20	80	—	1:1	[2, 17]
10	*o*-xilen—p-xilen	80	20	—	2:3	[2]
	o-xilen—*m*-xilen	80	20	—	2:3	[2]
18	*o*-xilen—*p*-xilen	90	10	—	1:1	[2, 17]
	o-xilen—*m*-xilen	80	20	—	1:2	[2, 17]
	ciclopentan—ciclohexan-cicloheptan	20	45	35	1:2	[2]
19	*o*-xilen—*p*-xilen	25	75	—	1:1	[2, 17]
21	*o*-xilen—*p*-xilen	15	85	—	1:1	[10]
28 30	*o*-xilen—*p*-xilen	70	30	—	2:3	[10]
29	*o*-xilen—*p*-xilen	80	20	—	1:1	[10]

$C_6(CH_2-S-\underset{\uparrow}{CH}-Ph)_6$, care, însă, nu posedă proprie-
$\quad\quad\quad

MARIA MARC
CANDIN LITEANU

Concentrarea acidului fosforic de extracție prin distilarea azeotropă

C.Z.: 661.63:66.048.63

S-a efectuat un studiu asupra concentrării acidului fosforic de extracție prin distilare azeotropă cu benzen, toluen și xilen. Sînt prezentate atît date privind procesul de concentrare: temperaturi de fierbere, compoziția fazei de vapori, viteze de concentrare, precum și caracterizarea acidului concentrat obținut: compoziția chimică și moleculară, densități și viscozități.

The concentration of the extracted phosphoric acid has been studied by azeotropic distilation with benzene, toluene and xylene. Data are given regarding the concentration process: boiling points, vapour phase composition, concentration rate, The characteristics of the obtained concentrated acid are given: chemical and molecular composition, density and viscosity.

Проведено изучение концентрирования экстракционной фосфорной кислоты путём азеотропной перегонки с бензолом, толуолом и ксилолом. Приведены как данные по процессу концентрирования: температуры кипения, состав паровой фазы, скорости концентрирования, так и данные, характеризующие полученную концентрированную кислоту: химический и молекулярный состав, удельные веса и вязкости.

Pe baza rezultatelor obținute la concentrarea soluțiilor de acid fosforic pur prin distilare azeotropă cu benzen, toluen și xilen și a studiilor fizico-chimice efectuate în sistemul apă—solvent (benzen, toluen, xilen)—acid fosforic [1—4], s-a studiat posibilitatea obținerii unui acid fosforic mai concentrat decît cel obținut prin evaporarea în două trepte a soluțiilor de acid fosforic în procedeele în care are loc atacul rocii fosfatice cu acid sulfuric și precipitarea sulfatului de calciu dihidrat. Astfel, s-a trecut la studierea concentrării prin distilare azeotropă a soluțiilor industriale de acid fosforic.

Partea experimentală

Încercările de concentrare au fost efectuate cu acid fosforic de extracție provenit din fosforită de Maroc.

S-a lucrat într-o instalație de distilare azeotropă [2] cu recircularea fazei organice, pe probe de 1 kg acid fosforic de extracție 22% P_2O_5 și cantități diferite de antrenant: 0,250 kg benzen, 0,200 kg toluen și 0,150 kg xilen.

Determinarea fosforului în probele de acid s-a făcut gravimetric, cu mixtură magneziană și calcinare la pirofosfat. Cationii metalelor grele au fost îndepărtați, în prealabil, prin reținere pe cationit puternic acid.

Compoziția moleculară a acidului concentrat a fost stabilită prin determinarea spectrofotometrică a acizilor orto- și pirofosforic, separați cromatografic.

Chim. MARIA MARC și prof. dr. doc. chim. CANDIN LITEANU
Institutul de Chimie, Cluj-Napoca.

Fluorul din acid a fost determinat gravimetric ca fluorură de calciu, iar cel din faza de vapori, prin titrarea potențiometrică a acidului hexafluorosilicic.

Apa din faza de vapori s-a titrat cu reactiv Fischer.

Temperaturile de fierbere au fost determinate ebuliometric.

Densitățile au fost calculate din date picnometrice.

Viscozitățile au fost determinate cu ajutorul viscozimetrului Oswald, cu capilare de 1,0; 1,2 și 1,5 mm.

Rezultate și discuții

1. *Temperaturi de fierbere*

Pentru caracterizarea distilării în cazul concret al îndepărtării apei din soluția de acid fosforic prin distilare azeotropă, într-o instalație în care antrenantul se recirculă, prezintă mai mult interes cunoașterea variației temperaturii de fierbere a amestecului supus distilării cu concentrația atinsă de acid în urma îndepărtării apei decît reprezentarea curbelor de distilare. Această variație este reprezentată în figura 1.

Din curbele din figura 1, se observă că nu întreaga cantitate de apă liberă din soluția de acid fosforic se îndepărtează la temperatura de fierbere a azeotropilor: benzen—apă (69,3°C), apă—toluen (84,5°C) și apă—xilen (92,0°C), ci apar modificări ale temperaturii, datorate influenței concentrației acidului și impurităților prezente în acid. Intervalele de temperatură la care are loc distilarea la presiune atmosferică sînt: 69—80°C la distilarea cu benzen, 84—110°C la distilarea cu toluen și 92—140°C la distilarea cu xilen.

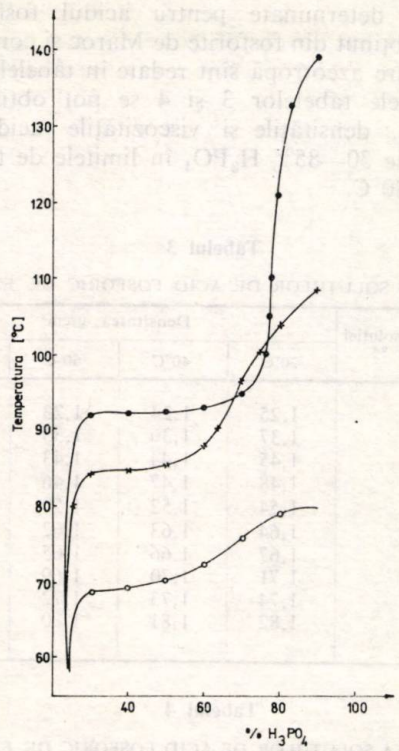


Fig. 1. Variaţia temperaturii de fierbere a amestecului acid fosforic de extracţie — antrenant în funcţie de concentraţia acidului în cursul distilării cu:
o — benzen; x — toluen; ● — xilen.

Deoarece la temperaturi de peste 100°C creşte apreciabil corozivitatea acidului de extracţie, iar prezenţa în acid a cationilor cu acţiune oxidantă duce la degradarea parţială a antrenanţilor, s-a recurs la distilarea în vid în cazul concentrării cu toluen şi xilen. Intervalele de temperatură la distilarea la presiune redusă sînt date în tabelul 1.

Tabelul 1

INTERVALELE DE TEMPERATURĂ LA DISTILAREA LA PRESIUNE REDUSĂ

Presiune, mm Hg	Temperatură, °C	
	distilare cu toluen	distilare cu xilen
500	76—98	
400	70—90	
350		74—112
300	61—81	71—107
250		67—100
200	52—70	62—95
150		55—87
100		47—76

2. *Compoziţia fazei de vapori*

La concentrarea soluţiilor industriale de acid fosforic prin distilare azeotropă, faza de vapori mai conţine, pe lîngă apă şi antrenant, şi tetrafluorură de siliciu. Tetrafluorura de siliciu hidrolizează în apa din azeotrop cu formare de acid hexafluorosilicic şi silice hidratată.

Compoziţia fazei de vapori (tabelul 2) variază mult în cursul procesului de distilare. La începutul distilării, compoziţia vaporilor coincide cu compoziţia azeotropului apă—antrenant (benzen, toluen şi xilen), dar, pe măsura îndepărtării apei din acid, faza de vapori se îmbogăţeşte în antrenant.

Tabelul 2

COMPOZIŢIA FAZEI DE VAPORI

Concentraţia soluţiei în H_3PO_4, %	Antrenant	Compoziţia vaporilor, %		
		apă	antrenant	SiF_4
31,37	benzen	8,00	92,00	urme
46,98		6,80	93,20	urme
55,30		5,52	94,47	0,01
63,51		3,41	96,54	0,05
72,43		1,93	98,00	0,07
85,00		0,51	99,34	0,15
32,01	toluen	18,40	81,60	urme
47,15		17,80	82,19	0,01
55,90		16,92	83,06	0,02
64,08		8,71	91,23	0,07
72,57		4,20	95,75	0,15
84,90		1,05	98,64	0,31
32,30	xilen	33,82	66,17	0,01
48,05		33,80	66,17	0,03
55,60		33,53	66,42	0,05
64,15		33,15	66,72	0,13
72,53		30,82	68,93	0,25
85,30		1,61	97,57	0,82

Concentraţia tetrafluorurii de siliciu variază, de asemenea, în funcţie de viteza de antrenare a fluorului din soluţia de acid, care este mică la începutul procesului de îndepărtare a apei şi creşte odată cu creşterea concentraţiei acidului, respectiv, a temperaturii.

3. *Viteza de concentrare*

Datorită conţinutului diferit în apă al celor trei azeotropi: benzen—apă (29, 6% Mapă), apă—toluen (55,8% M apă) şi apă-xilen 75,7% M apă) şi a micşorării treptate a conţinutului în apă al azeotropilor pe măsura creşterii concentraţiei acidului fosforic, viteza de concentrare scade treptat şi în mod diferenţiat pentru cele trei variante de concentrare (fig. 2).

Spre deosebire de concentrarea soluţiilor de acid fosforic pur, la concentrarea soluţiilor industriale

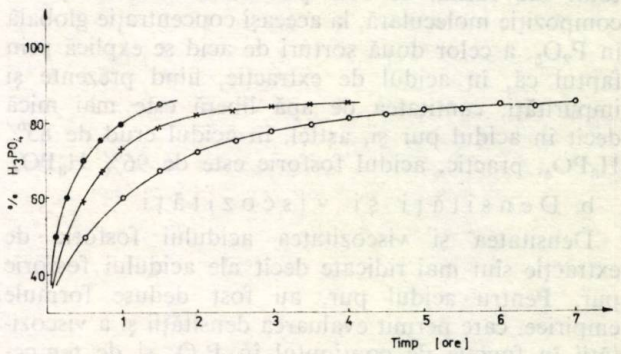


Fig. 2. Concentrarea în timp a soluţiilor de acid fosforic de extracţie la distilarea cu:
o — benzen; x — toluen; ● — xilen.

prin distilare azeotropă, obținerea unui acid mai concentrat de 85—87% H_3PO_4 este problematică, din cauza vitezei mici de îndepărtare a apei și a creșterii apreciabile a viscozității. Acidul mai concentrat de 87% H_3PO_4, la răcire, cristalizează în masă.

4. *Caracterizarea acidului concentrat*

a. Compoziția acidului

Acidul fosforic de extracție concentrat prin distilare azeotropă este galben-brun, uleios și conține 61,5% P_2O_5. Odată cu concentrarea acidului, are loc și concentrarea impurităților prezente, cu excepția fluorului și a siliciului, care se îndepărtează ca tetrafluorură de siliciu. Acidul concentrat conține ca impurități majore: acid sulfuric (7,6% H_2SO_4) și fier și aluminiu (1,6% Σ R_2O_3). Cantitatea de suspensie insolubilă în acidul concentrat este de 0,12—0,18 g/cm³.

Acidul obținut, de concentrație 85% H_3PO_4, este parțial condensat; 7—8% din cantitatea de fosfor este sub formă de acid pirofosforic.

Determinarea conținutului în forme condensate în acidul de extracție, prin metoda utilizată pentru separarea și determinarea acizilor polifosforici puri, se face cu erori mari. Nu se separă bine acizii piro- și tripolifosforic, o parte din acidul ortofosforic rămîne la start, imobilizat de cationii grei prezenți. Apare, de asemenea, o bandă foarte slabă între acizii orto- și pirofosforic, care pare a se datora ionului sulfat, dar care nu influențează prea mult separarea.

Pentru rezolvarea separării, se îndepărtează cationii grei printr-o metodă care permite separarea acestora fără degradarea formelor condensate, menținîndu-se același raport al componenților amestecului. Metoda este complicată, cromatografierea trebuie făcută imediat după separarea cationilor, dar rezultatele au o bună reproductibilitate [5].

Acidul obținut conține o cantitate suficientă de forme condensate, care să asigure sechestrarea cationilor metalelor grele sub formă de complecși solubili. Acidul nu dă reziduu prin neutralizare la pH = 6—7. Acest fapt permite utilizarea lui la obținerea de îngrășăminte complexe lichide limpezi.

Acidul fosforic purificat de 61,5% P_2O_5 nu conține forme condensate, pe cînd cel crud, de extracție, de aceeași concentrație, are 7—8% din fosforul total sub formă de acid pirofosforic. Diferența de compoziție moleculară, la aceeași concentrație globală în P_2O_5, a celor două sorturi de acid se explică prin faptul că, în acidul de extracție, fiind prezente și impurități, cantitatea de apă liberă este mai mică decît în acidul pur și, astfel, în acidul crud de 85% H_3PO_4, practic, acidul fosforic este de 96% H_3PO_4.

b. Densități și viscozități

Densitatea și viscozitatea acidului fosforic de extracție sînt mai ridicate decît ale acidului fosforic pur. Pentru acidul pur, au fost deduse formule empirice, care permit evaluarea densității și a viscozității în funcție de conținutul în P_2O_5 și de temperatură. Aceste formule nu se aplică acidului fosforic de extracție, densitatea și viscozitatea acestuia variind cu roca fosfatică și procedeul de obținere.

Valorile determinate pentru acidul fosforic de extracție obținut din fosforite de Maroc și concentrate prin distilare azeotropă sînt redate în tabelele 3 și 4.

Din datele tabelelor 3 și 4 se pot obține, prin interpolare, densitățile și viscozitățile acidului de concentrație 30—85% H_3PO_4 în limitele de temperatură 20—80°C.

Tabelul 3

DENSITATEA SOLUȚIILOR DE ACID FOSFORIC DE EXTRACȚIE

Concentrația soluției în H_3PO_4, %	Densitatea, g/cm³			
	20°C	40°C	60°C	80°C
31,6	1,25	1,24	1,23	1,21
42,1	1,37	1,36	1,35	1,33
54,6	1,45	1,44	1,43	1,42
58,4	1,48	1,47	1,46	1,45
64,4	1,54	1,52	1,50	1,49
70,5	1,64	1,63	1,62	1,60
75,0	1,67	1,66	1,65	1,63
77,1	1,71	1,70	1,69	1,68
80,1	1,74	1,73	1,72	1,71
85,2	1,82	1,81	1,80	1,79

Tabelul 4

VISCOZITATEA SOLUȚIILOR DE ACID FOSFORIC DE EXTRACȚIE

Concentrația soluției în H_3PO_4, %	Viscozitatea, cP			
	20°C	40°C	60°C	80°C
31,6	3,41	2,11	1,49	1,15
42,1	5,33	3,58	2,61	1,78
54,6	10,35	6,02	4,69	3,50
58,4	13,48	8,39	5,95	4,49
64,4	23,15	12,05	7,89	5,95
70,5	42,51	17,50	11,25	7,80
75,0	66,30	34,58	17,67	9,76
77,1	81,34	57,10	25,00	11,05
80,1	129,05	79,00	40,10	13,72
85,2	273,21	135,15	76,21	25,90

Concluzii

Prin distilare azeotropă cu antrenanți nemiscibili cu apa (benzen, toluen și xilen), se poate realiza concentrarea și condensarea parțială a acidului fosforic de extracție.

Compoziția fazei de vapori și, implicit, viteza de concentrare sînt determinate de natura antrenantului și de influența pe care o are acidul fosforic asupra compoziției azeotropului apă—antrenant.

Prin această modalitate de concentrare a soluțiilor de acid fosforic, se realizează o micșorare a temperaturii de îndepărtare a apei și se obține un acid parțial condensat, care nu dă reziduu la neutralizare, datorită sechestrării cationilor metalelor grele sub formă de complecși solubili.

Bibliografie

1. LITEANU, C. și MARC, M., Brevet R.S.R., nr. 52507, 1971.
2. LITEANU, C. și MARC, M., Rev. Chim. (București), 23, nr. 4, 1972, p. 404.
3. MARC, M., Teză de doctorat, Institutul de Chimie, Cluj-Napoca, 1982.
4. MARC, M. și LITEANU, C., Rev. Chim. (București), 35, nr. 10, 1984, p. 930.
5. WOODIS, T. C., Analyt. Chem., 76, nr. 27, 1969, p. 94.

Intrat în redacție: 8.IX.1987

TRANDAFIR RUGINĂ
LIVIU SĂCĂRESCU
MARIANA GAŞPAR

Echilibrul lichid-vapori pentru sistemele binare $Me_3SiCl(1)$-$MeSiCl_3(2)$, $SiCl_4(1)$-$MeSiCl_3(2)$, $SiCl_4(1)$-$Me_3SiCl(2)$

C.Z.: 541. 123. 2.

Noile date de echilibru lichid-vapori le completează pe cele prezentate într-o lucrare anterioară [1], în scopul caracterizării amestecurilor multicomponent formate din metilclorsilani, în vederea separării acestora în componenţi puri prin rectificare. În acest scop, datele experimentale au fost corelate cu modelele teoretice prezentate în literatură [4]. În lucrare sînt prezentate rezultatele corelării cu trei modele teoretice.

The new liquid-vapour equilibrium data are added to those given in a previous paper [1] with the purpose of characterizing the multicomponent mixtures made of methylchlorosilanes for their separation into pure components by rectification. The experimental data have been correlated to the theoretical models in the technical literature [4]. The paper presents the results of the correlation with three theoretical models.

Новые данные по равновесию жидкость-пар дополняют представленные в более ранней работе [1] данные, с целью описания характеристик многокомпонентных смесей, образованных из метилхлорсиланов, которые могут быть использованы при разделении смесей на чистые компоненты ректификацией. С этой целью экспериментальные данные были коррелированы с теоретическими моделями, приведенными в литературе [4]. В работе представлены результаты коррелирования с тремя теоретическими моделями.

Lucrarea este o continuare a unui studiu anterior [1] completînd tabloul datelor experimentale lichid-vapori pentru sisteme binare formate din metilclorsilani. Ele constituie o bază de date pentru caracterizarea amestecurilor multicomponente, furnizînd informaţii asupra comportării lor în etapele de separare prin fracţionare. Avînd în vedere progresele realizate în abordarea teoretică a problemelor de echilibru lichid-vapori prin introducerea conceptului de „concentraţie locală", s-a urmărit corelarea datelor experimentale cu modelele Wilson, N.R. T.L. şi Gothard.

Partea experimentală

Determinările experimentale s-au făcut în condiţii izobare, valoarea presiunii de lucru fiind citită cu o precizie de 10^{-3} mmHg. Compuşii siliconici, ale căror puritate şi constante fizico-chimice au fost precizate (1) au fost astfel combinaţi încît să acopere un domeniu de concentraţie cît mai mare. Amestecurile astfel formate s-au adus la temperatura de echilibru într-un ebuliometru [1]. Temperatura s-a citit cu o precizie de 10^{-2}°C, iar corecţia pentru valorile experimentale la 760 mm Hg s-a făcut cu o relaţie de tipul [6]:

$$t = t^* + m\,(760-P) \qquad (1)$$

unde $m = \sum_i m(i)\cdot(i)$, $m(i) = \mathrm{d}t/P(i)$ $i = 1,2$; $P(i)$ fiind presiunea de vapori a componentului pur calculată cu ecuaţia Antoine (constantele ecuaţiei Antoine specifice compuşilor studiaţi sînt preluate din literatură [1]). Determinarea concentraţiilor componenţilor în cele două faze s-a făcut cromatografic, folosind o coloană adecvată.

Rezultate şi discuţii

Coeficienţii de activitate (i) au fost calculaţi pe baza datelor experimentale cu ecuaţia (2):

$$(\ln\gamma(i) = \ln\left(y(i)\cdot P/x(i)\cdot P(i)\right) + \left(B_{ii} - \mathrm{v}_i^0\right)\cdot(P-P(i))/RT + \\ + (i-y(i))\cdot\delta\cdot P/\mathrm{RT} \qquad (2)$$

unde

$$\delta = 2\cdot\mathrm{B}_{ij} - \mathrm{B}_{ii} - B_{jj}\cdot\mathrm{B}_{ii} \quad i = 1,2; \quad j = 1,2$$

B_{ij} reprezentînd coeficienţii de virial de ordinul doi pentru amestec, calculaţi din date critice [3].

Excesul de energie liberă Gibbs se poate calcula cu unul dintre modelele Wilson, N.R.T.L. sau Gothard.

a. Modelul Wilson, derivat din modelul soluţiilor atermice (Flory, Huggins), calculează excesul de energie liberă cu relaţia:

$$(g^e/\mathrm{RTcalc} = -\sum_i x(i)\cdot\ln\left(\sum_j x(i)\cdot\Lambda_{ij}\right) \qquad (3)$$

Chim. TRANDAFIR RUGINĂ, ing. chim. LIVIU SĂCĂRESCU şi mat. MARIANA GAŞPAR, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni" — Iaşi.

unde,

$$\Lambda_{ij} = V_j/v_i \exp\left((\lambda_{ij}-\lambda_{ii})/RT\right)$$

b. Modelul N.R.T.L. calculează excesul de energie liberă Gibbis cu relația [4].

$$(g^e/RT)\text{calc} = \sum_i x(i)\cdot \sum_j \tau_{ji}\cdot G_i \cdot X(j)\Big/\sum_k G_{ki}\cdot x(k) \quad (4)$$

unde

$$G_{ji} = \exp\ (-\alpha_{ji}\cdot\tau_{ji});\ \tau_{ji} = (g_{ji} - g_{ii})/RT$$

c. Modelul Gothard [4] este bazat pe echilibrul interacțiunilor în sisteme moleculare restrînse și folosește pentru calcul relația:

$$(g^e/RT\text{calc} = 1/k\cdot\ln\ (n\cdot(n-1)/2) \quad (5)$$

unde,

$$2/n = \sum_i \left(x(i)\Big/\sum_j n_{ij}\cdot x(j)\right),\ \text{iar}\quad k = 4$$

(sisteme binare formate din componenți miscibili).

Parametrii caracteristici fiecărui model s-au obținut prin minimizarea unei funcții obiectiv:

$$Q = \sum_N \left[(g^e/RT)_{\exp} - (g^e/RT)_{\text{calc}}\right]^2 \quad (6)$$

unde, $(g^e/RT)\exp = \sum_i x(i)\cdot \ln\gamma(i)$, $\gamma_{(i)}$ fiind calculat cu relația (2). De asemenea, s-au determinat eroarea medie între $(g^e/RT)_{exp}$ și $(g^e/RT)_{calc}$, precum și abaterea coeficienților de activitate

Tabelul 1

SISTEMUL BINAR Me_3SiCl (1) — $MeSiCl_3$ (2)

t, C°	P, mm Hg	x	y	γ_1	γ_2	ge/RT
65,88	760	0,0296	0,0432	1,1495	1,0011	0,0052
65,16	760	0,1059	0,1362	1,0331	1,0025	0,0057
63,65	760	0,2343	0,2899	1,0118	1,0179	0,1630
63,15	760	0,3095	0,3742	1,0272	1,0006	0,0087
62,65	760	0,3639	0,4324	1,0240	1,0007	0,0091
61,65	760	0,4722	0,5426	1,0190	1,0030	0,1060
61,10	760	0,5215	0,5888	1,0170	1,0120	0,1480
60,40	760	0,6008	0,6627	1,0146	1,0179	0,1590
60,05	760	0,6383	0,6943	1,0109	1,0297	0,1711
59,45	760	0,7105	0,7598	1,0110	1,0308	0,1700
58,90	760	0,7796	0,8156	1,0060	1,0580	0,1719
58,60	760	0,8250	0,8536	1,0040	1,0687	0,1489
58,55	760	0,8401	0,8667	1,0025	1,0669	0,1240
58,18	760	0,8875	0,9049	1,0018	1,0951	0,1190
58,00	760	0,9195	0,9318	1,0012	1,1043	0,0090
57,76	760	0,9565	0,9618	1,0006	1,1539	0,0068
57,60	760	0,9782	0,9784	1,0002	1,3089	0,0060

Tabelul 2

SISTEMUL BINAR $SiCl_4$ (1) — $MeSiCl_3$ (2)

t, °C	P, mm Hg	x	y	γ_1	γ_2	ge/RT
65,82	760	0,0234	0,0371	1,2374	1,0021	0,0077
65,52	760	0,0487	0,0750	1,2115	0,9980	0,0074
65,12	760	0,0745	0,1100	1,1747	0,9999	0,0111
64,62	760	0,1214	0,1745	1,1595	0,9911	0,0101
63,92	760	0,1891	0,2492	1,0842	0,9979	0,0136
63,55	760	0,2162	0,2921	1,1233	0,9846	0,0130
62,95	760	0,2727	0,3437	1,0661	1,0023	0,0190
62,01	760	0,3298	0,4015	1,0577	1,0217	0,0328
61,31	760	0,4254	0,5007	1,0440	1,0162	0,0275
60,80	760	0,4829	0,5700	1,0623	0,9882	0,0231
60,31	760	0,5269	0,6002	1,0405	1,0204	0,0304
59,96	760	0,5545	0,6200	1,0300	1,0415	0,0356
59,75	760	0,5857	0,6540	1,0267	1,0370	0,0322
59,11	760	0,6752	0,7250	1,0163	1,0628	0,0307
58,56	760	0,7477	0,7900	1,0167	1,0639	0,0280
58,16	760	0,8017	0,8357	1,0153	1,0732	0,0261
57,71	760	0,8697	0,8919	1,0125	1,0909	0,0222
57,42	760	0,9244	0,9360	1,0095	1,1101	0,0165
57,37	760	0,9459	0,9553	1,0075	1,0992	0,0122
57,32	760	0,9522	0,9605	1,0078	1,1012	0,0120

Tabelul 3

SISTEMUL BINAR $SiCl_4$ (1) — Me_3SiCl (2)

t, °C	P, mm Hg	x	y	γ_1	γ_2	g^e/RT
56,48	760	0,0514	0,0743	1,4902	1,0098	0,0298
55,58	760	0,1419	0,1801	1,2790	1,0253	0,0579
54,98	760	0,2384	0,2804	1,2677	1,0245	0,0745
54,58	760	0,3505	0,3731	1,1608	1,0601	0,0902
54,39	760	0,4621	0,4637	1,1000	1,1021	0,0964
54,39	760	0,5673	0,5611	1,0836	1,1220	0,0953
54,59	760	0,6338	0,6413	1,1011	1,0744	0,0863
54,99	760	0,7646	0,7316	1,0280	1,2396	0,0716
55,71	760	0,8877	0,8084	0,9564	1,8154	0,0274

Tabelul 4

REZULTATELE CORELĂRII CU ECUAŢIILE WILSON N,R,T.L. ŞI GOTHARD

Sistemul binar	Modelul de corelare	Parametrii modelului		Eroarea medie, g^e/RT	Abaterea standard, %
		notaţii	valoarea		
$Me_3SiCl(1) - MeSiCl_3(2)$	Wilson	$\lambda_{12} - \lambda_{11}$	189,99	10,76	0,0044
	Wilson	$\lambda_{21} - \lambda_{22}$	9,84		
	N.R.T.L.	$g_{12} - g_{11}$	56,47	10,54	0,0042
	N.R.T.L.	$g_{21} - g_{22}$	126,07		
	Gothard	n_1	0,7625	12,22	0,0062
	Gothard.	n_2	1,4304		
$SiCl_4(1) - MeSiCl_3(2)$	Wilson	$\lambda_{12} - \lambda_{11}$	163,02	1,83	0,0055
	Wilson	$\lambda_{12} - \lambda_{22}$	209,94		
	N.R.T.L.	$g_{12} - g_{11}$	173,81	3,0	0,0056
	N.R.T.L.	$g_{21} - g_{22}$	190,81		
	Gothard	n_1	0,9290	7,56	0,0066
	Gothard	n_2	1,2887		
$SiCl_4(1) - Me_3SiCl(2)$	Wilson	$\lambda_{12} - \lambda_{11}$	773,44	0,18	0,0073
	Wilson	$\lambda_{21} - \lambda_{22}$	368,018		
	N.R.T.L.	$g_{12} - g_{11}$	672,084	0,50	0,0074
	N.R.T.L.	$g_{21} - g_{22}$	441,582		
	Gothard	n_1	1,0990	1,95	0,0060
	Gothard	n_2	1,5430		

experimentali faţă de valorile teoretice calculate cu fiecare model. Datele experimentale pentru fiecare amestec binar sînt prezentate în tabelele 1—3, iar rezultatele corelării cu cele trei modele, în tabelul 4.

Analizînd rezultatele prelucrării cu cele trei modele, se observă o corelare mai bună cu modelul Wilson.

Binarul $SiCl_4$(1)-Me_3SiCl(2) formează un amestec azeotrop fapt evidenţiat şi în literatura de specialitate [5].

Notaţii

P — presiunea de lucru, mm Hg
$P(i)$ — presiunea de vapori a componentului i, mm Hg
B_{ii}, B_{ij} — coeficienţi de virial de ordinul 2
$x(i)$, $y(i)$ — concentraţiile în fază lichidă, respectiv în fază de vapori, fracţii molare
g — energie liberă molară Gibbs, J/mol
Δ_{ij} — parametri în modelul Wilson, adimensionali
λ_{ii}, λ_{ij} — energiile de interacţiune între moleculele aceluiaşi component, respectiv componenţi diferiţi, J/mol
V_i, V_j — volumul molar al componenţilor i respectiv j, ml/mol
α_{ij} — parametri în modelul N.R.T.L., adimensionali
n_{ij} — parametri în modelul Gothard, adimensionali
$g_{ij} - g_{jj}$ — diferenţa între energiile de interacţiune după modelul N.R.T.L.
t, t^* — temperatura corectată, respectiv observată, °C
$\gamma(i)$ — coeficienţii de activitate în fază lichidă.

Bibliografie

1. RUGINĂ, T., GAŞPAR, M. şi SĂCĂRESCU, L. Rev. Chim., (Bucureşti) 38, nr. 8, 1987, p. 680.
2. DAVOLIO, F., PEDROSA, G. C. şi KATS, M. J. Chem. Eng. Data, **26**, 1981, p. 26.
3. CONDER, J. R. şi YOUNG, C. L. Phisicochemical measurement by gas-chromatography, ed. by John Wiley & Sons, 1977.
4. GOTHARD, F., Ind. Eng. Chem. Fundam, **24**, nr. 3, 1985, p. 330.
5. KORABLINA, T. P., BARINOVA, M. V., KURAKINA, A. I. şi RIABOVA, G. I., Plast. Massi, 12, 1981, p. 18.
6. YOSHIKAWA, Y., TAKAGI, A. şi KATO, M., J. Chem. Eng. Data, **25**, 1980, p. 344.

Intrat în redacţie: 30.VII.1987

VASILE COCHECI
EVANGELOS GERASIMOU
CAROL CSUNDERLIK
LIVIUS COTARCĂ
ADRIAN NOVAC

Stabilitatea soluțiilor apoase de ozon

C.Z.: 546.214.541.8

S-a studiat stabilitatea în timp a soluțiilor apoase de ozon prin măsurarea concentrației de ozon utilizînd banda de absorbție de la 600 nm caracteristică soluțiilor apoase ale sării tripotasice a acidului indigotrisulfonic. S-au determinat constantele de viteză pentru descompunerea monomoleculară a ozonului și parametrii de activare a procesului. Între valorile constantei de viteză și pH-ul soluțiilor de ozon la 25°C există o dependență liniară.

The stability of the ozone aqueous solutions has been studied measuring their concentration by applying the 600 nm absorption band, characteristic to the aqueous solutions of the tripotassic salt of the indigotrisulphonic acid. The rate constants for the macromolecular decomposition of the ozone and the activation parameters of the process have been determined. Between the rate constants and the pH of the ozone at 25°C there is a linear relationship.

Изучалась стабильность во времени водных растворов озона путем измерения концентрации озона с использованием полосы поглощения при 600 нм, характерной для водных растворов трикалиевой соли индиготрисульфокислоты. Были определены константы скорости мономолекулярного разложения озона и параметры активирования процесса. Существует линейная зависимость между значениями константы скорости и pH растворов озона при 25°Ц.

Descompunerea ozonului în soluții apoase prezintă un interes deosebit, datorită utilizării sale în mari cantități în procesele de tratare și epurare a apelor [1].

Cu toate că rezultatele studiilor descrise de literatură nu sînt concordante, se pot desprinde o serie de concluzii cu privire la descompunerea ozonului în mediul apos. Astfel, un aspect unanim acceptat este dependența descompunerii de *p*H, proces accelerat la valori mai mari ale *p*H-ului [2—4]. Pe de altă parte, descompunerea ozonului la un *p*H ridicat poate fi accelerată prin reacții radicalice înlănțuite, care sînt promovate sau inhibate de o serie de substanțe, care se găsesc în apă. Existența unor căi multiple de descompunere a ozonului în apă face ca cinetica globală a procesului dedusă de diverși autori [5—7] să nu fie concordantă, ordinele de reacție în funcție de concentrația ozonului fiind între 1 și 2, depinzînd de *p*H, dar și de puritatea apei utilizate.

S t a e h e l i n și H o i g n é [7] au dedus date cinetice asupra reacțiilor elementare care sînt posibile la descompunerea ozonului în apă pură, sau în prezența unor compuși anorganici, sau organici dizolvați în apă, utilizînd metode specifice reacțiilor rapide și ultrarapide. Schemele reacțiilor elementare propuse de acești autori sînt prezentate în figurile 1 și 2.

Prof. dr. ing. VASILE COCHECI, ing. EVANGELOS GERASIMOU, dr. chim. CAROL CSUNDERLIK și dr. ing. LIVIUS COTARCĂ, Institutul Politehnic — Timișoara. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Ing. ADRIAN NOVAC, Întreprinderea de Spume Poliuretanice — Timișoara.

În apă pură (fig. 1), ozonul se poate descompune la anioni de ozonidă ($\cdot O_3^-$), care, prin protonare, generează rapid radicali $\cdot OH$. După cum se poate observa din această schemă, atît apa, cît și ozonul nu reacționează direct cu ozonul. În schimb, ionii de hidroxil HO^- inițiază descompunerea ozonului în soluție apoasă:

$$HO^- + O_3 \longrightarrow HO_2^- + O_2$$

$$HO_2^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O_2$$

$$HO_2^- + O_3 \longrightarrow HO_2\cdot + O_3^-$$

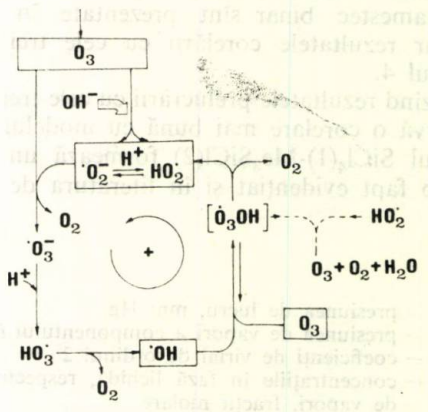


Fig. 1

$$HO^- + HO^- + O_3 \longrightarrow H_2O + 2O_2^{\cdot-}$$

$$O_2^{\cdot-} + H^+ \rightleftharpoons H_2O.$$

Constanta de viteză globală a acestui proces este de circa $2 \cdot 70\ M^{-1} \cdot s^{-1}$. Odată cu formarea speciilor $O_2^{\cdot-}$ sau $HO_2\cdot$ reacția are loc printr-un ciclu înlănțuit, la care nu mai participă ionii de hidroxil și în care se formează moleculele de oxigen:

$$O_2^{\cdot-} + O_3 \longrightarrow O_2 + O_3^{\cdot-}$$

$$O_3^{\cdot-} + H^+ \rightleftharpoons HO_3\cdot$$

$$HO_3\cdot \longrightarrow HO\cdot + O_2$$

$$HO\cdot + O_3 \longrightarrow \text{aduct } HOO_3$$

$$HOO_3 \longrightarrow HO_2\cdot + O_2$$

$$HO_2\cdot \rightleftharpoons O_2^{\cdot-} + H^+$$

Toate aceste etape decurg cu viteze mult mai ridicate decît cea de inițiere, cea mai lentă etapă fiind formarea radicalilor de hidroxil ($k = 1{,}4 \cdot 10^5\ s^{-1}$), iar cea mai rapidă fiind reacția radicalilor anioni peroxidici ($O_2^{\cdot-}$) cu ozonul. Cinetica globală a procesului de descompunere a ozonului va fi, din această cauză, de ordin variabil, între 1 și 2, în raport cu concentrația ozonului, în funcție de reacțiile care au loc în procesul ciclic și de raportul între vitezele de inițiere și de propagare a ciclului. În procesul ciclic, scăderea concentrației de ozon va fi proporțională cu concentrația de radicali anioni de peroxid și cu concentrația de ozon:

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k_2 [O_2^{\cdot-}] [O_3]$$

Cum însă și concentrația radicalilor anioni peroxidici depinde de concentrația de ozon, viteza globală va fi de ordin cuprins între 1 și 2, în funcție de vitezele relative ale celor două procese în care se consumă ozonul în ciclul înlănțuit.

Un aspect care trebuie luat de asemenea în considerare îl constituie impuritățile prezente în apă, care pot forma sau inhiba radicalii liberi din sistem, astfel încît promovează sau inhibă reacția de descompunere prin mecanismul ciclic în lanț. Odată inițiată, reacția de descompunere ciclică în lanț poate decurge independent, astfel încît cinetica de descompunere a ozonului va fi dependentă de impuritățile prezente în apă.

În prezența unei substanțe dizolvate în apă, care poate fi oxidată, procesul poate decurge în mai multe variante (fig. 2).

O variantă constă în oxidarea directă de către ozon a substanței, printr-un proces al cărui mecanism depinde de natura acesteia. Un alt proces constă în oxidarea indirectă a substanței de către radicalii anioni de peroxid ($O_2^{\cdot-}$) sau de către radicalii hidroxil HO·. Radicalii hidroxilici reacționează însă mult mai rapid cu substanța dizolvată, în timp ce radicalii anioni $O_2^{\cdot-}$ reacționează mai rapid cu ozonul, provocînd descompunerea sa radicalică.

Unele substanțe dizolvate în apă pot promova descompunerea ozonului, cu formarea, ca urmare a reacției cu radicalii HO·, a unor intermediari ce se

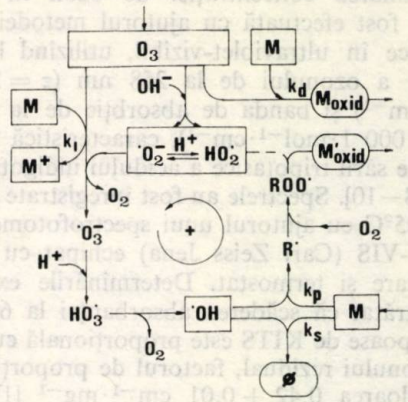
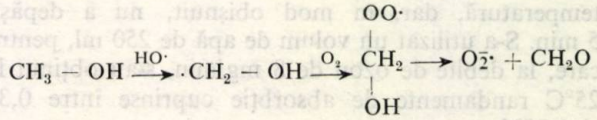
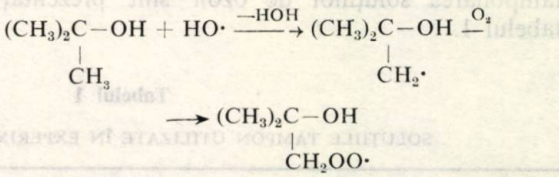


Fig. 2

descompun în anioni radicali peroxidici $O_2^{\cdot-}$ care reacționează cu ozonul și favorizează descompunerea sa prin reacțiile radicalice în lanț:



Alte substanțe, însă, au rol de inhibitori, datorită formării unor radicali liberi relativ stabili, ca urmare a reacțiilor cu radicalii HO·:



Radicalii peroxidici formați sînt relativ stabili, datorită împiedicării sterice. Prin blocarea radicalilor de hidroxil, este inhibat ciclul de descompunere radicalică înlănțuită a ozonului, iar compuși ca alcoolul *terț*-butilic pot fi utilizați pentru inhibarea descompunerii radicalice a ozonului în soluții apoase.

Din cele expuse, rezultă că viteza de descompunere a ozonului în apă este corelată cu natura impurităților sau adaosurilor de substanțe organice sau anorganice din apă (substanțe utilizate ca tampon, inhibitori, modul de purificare a apei). În această lucrare, au fost determinate constantele de viteză globale pentru descompunerea ozonului în apă bidistilată și purificată în laborator. Datele cinetice au fost interpretate admițînd un ordin unitar în raport cu concentrația ozonului, întrucît, în absența unor cantități mari de impurități, cinetica globală a reacției înlănțuite ciclice de descompunere poate fi monomoleculară.

Partea experimentală

În experimentele cinetice, s-a folosit apă deionizată și bidistilată, în prezența permanganatului de potasiu în vase de sticlă. Puritatea apei a fost verificată prin spectroscopie în UV și cromatografie de lichide de înaltă performanță. Înainte de ozonizare, apa a fost refluxată circa 1/2 h și răcită pînă la 5°C, sub curent de azot.

Determinarea concentrației de ozon în soluțiile apoase a fost efectuată cu ajutorul metodei spectrofotometrice în ultraviolet-vizibil, utilizînd banda de absorbție a ozonului de la 258 nm ($\varepsilon = 2\,900$ $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) și banda de absorbție de la 600 nm ($\Delta\varepsilon = 20\,000$ $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$), caracteristică soluțiilor apoase ale sării tripotasice a acidului indigotrisulfonic (KITS) [8—10]. Spectrele au fost înregistrate în domeniul 5—25°C cu ajutorul unui spectrofotometru Specord UV-VIS (Carl Zeiss Jena) echipat cu celule de termostatare și termostat. Determinările experimentale au arătat că scăderea absorbanței la 600 nm a soluției apoase de KITS este proporțională cu concentrația ozonului rezidual, factorul de proporționalitate avînd valoarea $0{,}42 \pm 0{,}01$ $cm^{-1} \cdot mg^{-1}$ [1].

Soluțiile apoase de ozon au fost preparate prin barbotarea unui curent de aer cu 3—5% ozon generat de un ozonizator Fischer model OZT 35 printr-o coloană cu apă purificată, aflată într-un aparat de contact din sticlă cu frită sinterizată. Durata procesului de saturare a apei cu ozon a variat în funcție de temperatură, dar, în mod obișnuit, nu a depășit 5 min. S-a utilizat un volum de apă de 250 ml, pentru care, la debite de ozon de 8 mg/min, s-au obținut la 25°C randamente de absorbție cuprinse între 0,35 și 0,75%.

Ajustarea *p*H-ului la valoarea dorită s-a efectuat prin diluarea soluțiilor apoase de ozon cu același volum de soluții tampon. Reactivii utilizați pentru tamponarea soluțiilor de ozon sînt prezentați în tabelul 1.

Tabelul 1

SOLUȚIILE TAMPON UTILIZATE ÎN EXPERIMENTELE CINETICE

*p*H	Tampon	
	fără inhibitor	cu inhibitor
2,1	H_3PO_4 0,04 M/NaOH 0,2 M	H_3PO_4 0,04 M/NaOH 0,2 M
3,1	H_3PO_4 0,04 M/NaOH 0,2 M	H_3PO_4 0,04 M/NaOH 0,2 M
4,3	H_3PO_4 0,04 M/NaOH 0,2 M	H_3PO_4 0,04 M/NaOH 0,2 M
4,3	CH_3COOH 0,1 M/KOH 0,1 M	
6,8	KH_2PO_4 0,02 M/Na_2HPO_4 0,01 M	
7,4	KH_2PO_4 0,02 M/Na_2HPO 0,01 M	
7,6	KH_2PO_4 0,02 M/Na_2HPO 0,01 M	

Tăria ionică a soluției nu a fost ajustată la o valoare constantă. Studiul cinetic al autodescompunerii ozonului în soluție apoasă s-a realizat prin urmărirea variației extincției soluțiilor apoase de KITS și ozon în timp, calibrarea fiind realizată cu metoda analitică clasică de titrare cu iodură de potasiu [8].

Rezultate și discuții

S-a studiat cinetica autodescompunerii ozonului în soluții apoase, găsindu-se că viteza de reacție depinde de *p*H-ul soluției. În figura 3, se prezintă variația concentrației de ozon la cîteva valori de *p*H, la temperatura de 25°C. Viteza autodescompunerii ozonului crește cu *p*H-ul soluțiilor apoase, sugerînd intervenția catalitică a ionului OH^-.

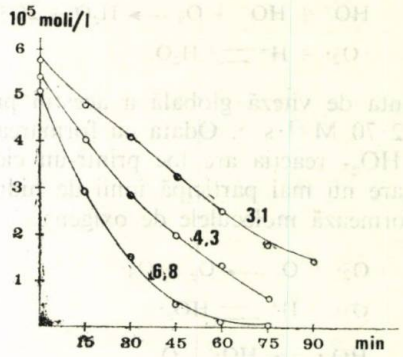


Fig. 3

Pentru elucidarea mecanismului acestui proces în intervalul de *p*H 2—8, s-au efectuat experimente cinetice, în care s-a urmărit scăderea concentrației de ozon în timp. La valori ale *p*H-ului mai mari de 8, viteza autodescompunerii ozonului este atît de mare, încît nu permite efectuarea studiului cinetic în condițiile experimentale descrise.

Analiza datelor cinetice s-a realizat prin metoda integrală. Dacă viteza descompunerii ozonului este dată de ecuația:

$$-dc/dt = kc^m \qquad m \neq 1 \tag{1}$$

atunci:

$$1 - \left(\frac{c}{c_0}\right)^{1-m} = k(1-m)c_0^{m-1}t \qquad m \neq 1 \tag{2}$$

unde c_0 și c sînt concentrațiile inițială și, respectiv, la momentul t ale ozonului, m — ordinul de reacție și k — constanta de viteză.

Proporționalitatea directă a concentrației ozonului cu extincția soluțiilor sale cu KITS a făcut posibilă determinarea constantei de viteză cu relația:

$$k = \frac{1 - \left(\frac{\Delta E}{\Delta E_0}\right)^{1-m}}{(m-1) \cdot t \cdot \Delta E_0^{m-1}} \qquad m \neq 1 \tag{3}$$

unde $\Delta E_0 = E^0_{KITS} - E^{t_0}_{KITS}$ și $\Delta E = E^0_{KITS} - E^t_{KITS}$. Semnificația simbolurilor utilizate pentru extincția soluțiilor apoase de KITS este arătată în figura 4.

Dacă $m = 1$ constanta de viteză a autodescompunerii ozonului se poate calcula cu relația:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln\left(\frac{\Delta E_0}{\Delta E}\right) \tag{4}$$

În figura 5, se prezintă depedența $\ln(\Delta E_0/\Delta E)$ de timp, pentru cîteva valori ale *p*H-ului în intervalul 2—8. După cum se poate observa, în intervalul de *p*H studiat, descompunerea ozonului urmează o cinetică globală de ordinul întîi în raport cu ozonul, nefiind justificată adoptarea unor ordine superioare.

Tabelul 2

CONSTANTELE DE VITEZĂ PENTRU AUTODESCOMPUNEREA OZONULUI ÎN SOLUȚII APOASE

*p*H	Temperatura, °C	$k_{med} \cdot 10^4$, s^{-1}	Numărul de determinări
2,1	25	1,277±0,113	5
3,1	25	2,054±0,101	7
4,3	15	0,886±0,147	4
	25	1,668±0,283	4
6,8	5	2,123±0,320	7
	20	4,979±0,225	5
	25	7,929±1,488	4
7,4	15	4,590±0,290	5
	25	9,509±1,230	3
7,6	15	4,430±0,367	4
	25	11,290±2,701	3

În tabelul 2 se prezintă constantele de viteză pentru autodescompunerea monomoleculară a ozonului în soluții apoase.

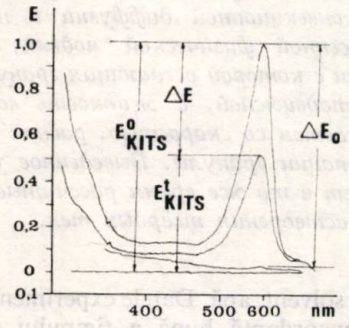


Fig. 4

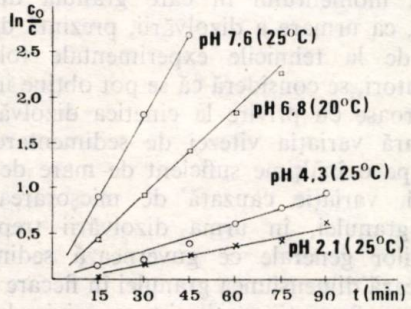


Fig. 5

După cum se poate observa din datele tabelului 2, există o corelare liniară între valorile constantei de viteză și ale *p*H-ului. La temperatura de 25°C, dependența liniară este redată de ecuația:

$$10^4 \cdot k = 1{,}8\ pH - 3{,}76\ (r = 0{,}96) \qquad (5)$$

Energia de activare a procesului de autodescompunere, determinată din datele tabelului 2 la $pH = 6{,}8$ a fost de 63,17 kJ/mol, valoare care corespunde datelor din literatură [5].

Au fost realizate experimente cinetice privind autodescompunerea ozonului în soluții apoase în prezența alcoolului *terț*-butilic ca inhibitor. După cum se arată în tabelul 3, constantele de viteză au valori mai

Tabelul 3

CONSTANTELE DE VITEZĂ PENTRU AUTODESCOMPUNEREA OZONULUI ÎN SOLUȚII APOASE ÎM PREZENȚA (k^i_{med}) ȘI ÎN ABSENȚA (k_{med}) INHIBITORILOR RADICALICI (*t*-BuOH, 10 mM); TEMPERATURA 25°C

*p*H	$k_{med} \cdot 10^4$, s^{-1}	$k^i_{med} \cdot 10^4$, s^{-1}
2,1	1,277	0,903
3,1	2,054	1,202
4,3	1,668	0,910

mici în cazul folosirii alcoolului *terț*-butilic, ceea ce confirmă intervenția acestui compus în mecanismul radicalic de autodescompunere. În sprijinul acestei afirmații, se poate aduce și faptul păstrării ordinului de reacție unitar pentru întreg procesul în raport cu ozonul, în cazul folosirii acestui inhibitor.

Concluzii

S-au determinat constantele de viteză a procesului de autodescompunere a ozonului în soluții apoase, cu și fără adaos de inhibitor al lanțului radicalic de descompunere. În intervalul de *p*H 2—8 procesul respectă o cinetică de ordinul întîi în raport cu ozonul. S-au stabilit dependența liniară între valoarea constantei de viteză și *p*H precum și parametrii de activare a procesului. Datele cinetice pot fi utilizate în studiul cinetic al reacțiilor soluțiilor apoase de ozon cu diverși poluanți organici și anorganici din apă.

Bibliografie

1. HOIGNÉ, J., și BADER, H., Progr. Wat. Tech., **10**, nr. 516, 1978, p. 657
2. HOIGNÉ, J., și BADER, H., Water Res., **17**, 1983 p. 173.
3. HOIGNÉ, J., și BADER, H., Water Res., **17**, 1983, p. 185.
4. HOIGNÉ, J., și BADER, H., Water Res., **19**, 1985, p. 993.
5. TERAMOTO, M., IMAMURA, S., YATAGAI, N., NISHIKAWA, Y., și TERANISHI, H., J. Chem. Eng. Japan, **14**, nr. 5, 1981, p. 383.
6. KILPATRICK, M. L., HERICK, C. C., și KILPATRICK, M., J. Am. Chem. Soc., **21**, 1956, p. 1 784.
7. STAEHELIN, J., și HOIGNÉ, J., Environ. Sci. Technol. **19**, nr. 12, 1985, p. 1 206.
8. * * * APHA, AWWA și WPCF, „Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", ed. a XVI-a, Washington, 1985, p. 426.
9. BADER, H., și HOIGNÉ, J., Water Res., **15**, 1981, p. 449.
10. BADER, H., și HOIGNÉ, J., Ozone: Science and Engineering, **4**, 1982, p. 169.

Intrat în redacție: 5.II.1988

STELIAN PETRESCU
RADU Z. TUDOSE

Transfer de masă la dizolvarea solidelor

II. Tehnica sedimentării — modelare

C.Z.: 66.012.2:66.061.1

Se prezintă modelarea matematică a procesului de dizolvare a unei granule cubice care sedimentează într-un lichid. Luînd în considerare ecuaţia difuziunii convective şi, pe baza unui model fizic propus, conform căruia granula care sedimentează este fixă, iar lichidul se deplasează în jurul acesteia cu o viteză egală cu viteza de sedimentare a granulei, rezultă o ecuaţie de calcul pentru coeficientul individual de transfer de masă. Această ecuaţie permite, totodată, calcularea vitezei de dizolvare a solidelor.

This paper deals with the mathematical modelling of the dissolution of a cubic particle which settles in a liquid. Considering the convective diffusion equation and a physical model showing that the sedimenting particle is fixed and that the liquid flowing around it has a flow rate equal to that of the falling particle, a calculation equation for the individual mass transfer coefficient is obtained. This equation makes possible the calculation of the dissolution rate of solids.

Представляют математическое моделирование процесса растворения гранулы кубической формы, которая оседает в жидкости. Получено уравнение для расчёта индивидуального коэффициента переноса массы с учётом уравнения конвекционной диффузии и на основе предложенной физической модели, в соответствии с которой оседающая гранула является неподвижной, а жидкость вокруг неё передвигается со скоростью, равной скорости седиментации гранулы. Выведенное уравнение позволяет в то же время рассчитывать скорость растворения твёрдых тел.

Literatura de specialitate prezintă o serie de lucrări [1, 2], care tratează procesul de dizolvare a solidelor sub formă de granule sferice, aflate în cădere liberă în lichide diferite, cel mai frecvent în apă.

N o y e s şi W h i t n e y [3] au stabilit un model matematic pentru dizolvarea unei granule sferice, model bazat pe bilanţul de masă al solutului:

$$V\frac{dC}{dt} = 4\pi r^2 \cdot K_l(C^e - C) \qquad (1)$$

L e v i c i [1] a determinat o relaţie de calcul pentru coeficientul individual de transfer de masă, K_l, de la o particulă solidă în cădere liberă:

$$K_l = \frac{7{,}98}{4\pi} \cdot D^{2/3} \cdot V_0 / r^{2/3} \qquad (2)$$

În cadrul lucrării [2], R i c e şi J o n e s stabilesc pe baze teoretice trei modele matematice pentru calculul timpului de dizolvare completă a unei granule sferice, aflată în cădere liberă. Aceste modele au fost verificate experimental, utilizînd granule de uree, iar ca solvent, apă. Datele experimentale obţinute arată o concordanţă bună a timpului de dizolvare completă (TDC) experimental cu timpul calculat prin intermediul modelelor matematice stabilite.

Autorii citaţi au efectuat partea experimentală măsurînd timpul de dizolvare completă a unei granule. Stabilirea momentului în care granula dispare în totalitate, ca urmare a dizolvării, prezintă dificultăţi. Plecînd de la tehnicile experimentale folosite de diverşi autori, se consideră că se pot obţine informaţii mai riguroase cu privire la cinetica dizolvării, dacă se măsoară variaţia vitezei de sedimentare a unei granule, pe o înălţime suficient de mare de coloană de lichid, variaţie cauzată de micşorarea dimensiunilor granulei, în urma dizolvării treptate. Pe baza legilor generale ce guvernează sedimentarea, se calculează dimensiunea granulei în fiecare moment şi se obţin informaţii cantitative cu privire la cinetica procesului de dizolvare.

În cele ce urmează, se stabileşte un model matematic pentru dizolvarea unei granule cubice de solid, care sedimentează într-un lichid, model care permite calcularea coeficientului individual de transfer de masă şi a vitezei de dizolvare a solidului în diverse etape ale sedimentării.

Dr. ing. STELIAN PETRESCU şi prof. dr. doc. ing. RADU Z. TUDOSE, Institutul Politehnic — Iaşi. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Modelul matematic al procesului

În cazul unei particule de formă cubică care sedimentează, se constată experimental că aceasta are în deplasare următoarea poziție: două fețe opuse perpendiculare pe direcția de cădere, iar celelalte fețe, paralele cu direcția de cădere a particulei.

După cum este cunoscut, viteza de sedimentare a unei particule solide se calculează cu relația [4—7]:

$$V_0 = \left(\frac{2m}{S \cdot \rho_s} \cdot \frac{\rho_s - \rho}{\rho} \cdot \frac{g}{\zeta} \right)^{1/2} \quad (3)$$

Dacă granula, care se deplasează prin cădere liberă într-un lichid, se dizolvă, dimensiunile granulei vor scădea în timp, pînă la dizolvarea ei completă. Viteza de sedimentare se va micșora corespunzător, în timp. Pentru o granulă cubică, în cădere liberă într-un lichid, relația pentru calculul vitezei de sedimentare, după substituția masei, m și a proiecției suprafeței, S, devine:

$$V_0 = \left(2l \cdot \frac{\rho_s - \rho}{\rho} \cdot \frac{g}{\zeta} \right)^{1/2} \quad (4)$$

În scopul descrierii matematice a procesului de dizolvare a unei granule cubice de solid care sedimentează într-un lichid, s-a conceput un model fizic al procesului, ilustrat grafic în figura 1.

Conform acestui model, granula se consideră în nemișcare, iar lichidul se deplasează în sens ascendent, scăldînd întreaga suprafață a granulei. Pe fețele perpendiculare pe axa z, curgerea este radială, iar pe cele 4 fețe paralele cu axa z, lichidul curge paralel cu axa z. Deoarece experimental se constată că particula, în final, are, de asemenea, forma cubică, se poate considera că viteza de dizolvare este practic identică pe toate fețele cubului.

În acest caz, granula cubică poate fi înlocuită cu o placă subțire, a cărei înălțime este egală, $h = 3/2\,l$, iar lățime, $b = 4l$. Înălțimea plăcii este egală cu lungimea pe care are loc transferul de masă și s-a apreciat ca fiind egală cu $2 \cdot \frac{l}{4} + l$, suprafața plăcii fiind egală cu suprafața granulei (l este latura granulei

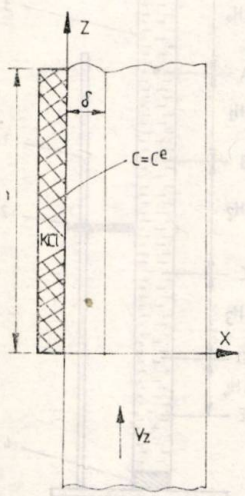


Fig. 1. Modelul fizic al procesului de dizolvare.

la un moment dat). Placa este fixă, iar pe o față laterală se deplasează lichidul după direcția axei z, în sensul indicat de săgeată, figura 1. S-a considerat că lichidul se deplasează cu o viteză independentă de distanța de la pereții particulei de solid, viteza medie a lichidului fiind egală cu viteza de sedimentare a particulei.

Difuziunea solutului în lichid are loc prin mecanism molecular după direcția x și în direcția z, prin mecanism convectiv.

În regim staționar, ecuația difuziunii convective [5, 8],

$$\frac{\partial C}{\partial t} + V_x \frac{\partial C}{\partial x} + V_y \frac{\partial C}{\partial y} + V_z \frac{\partial C}{\partial z} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (5)$$

ținînd cont de ipotezele făcute anterior, devine:

$$V_0 \frac{\partial C}{\partial z} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (6)$$

Dacă regimul procesului este izoterm, ecuația (6) descrie procesul de dizolvare a unei granule cubice de solid care sedimentează într-un lichid. Impunînd condițiile la limită:

$$C = C^e, \quad x = 0, \quad z > 0$$
$$C = 0, \quad x > 0, \quad z = 0 \quad (7)$$

soluția ecuației (6) este dată de relația [8, 9]:

$$\frac{C}{C^e} = 1 - \frac{x}{\left(\frac{\pi D \cdot z}{V_0} \right)^{1/2}} \quad (8)$$

Derivînd ecuația (8), în raport cu variabila x, s-a obținut o relație pentru calculul fluxului specific de difuziune al solutului de la suprafața plăcii:

$$j_D = \frac{1}{(\pi)^{1/2}} \cdot D^{1/2} \cdot V_0^{1/2} \cdot z^{-1/2} \cdot C^e \quad (9)$$

Fluxul specific mediu de solut transferat se determină rezolvînd integrala:

$$\bar{j}_D = \frac{D^{1/2} \cdot V_0^{1/2}}{(\pi)^{1/2} \cdot h} \int_0^h z^{-1/2} \cdot dz \quad (10)$$

Prin urmare,

$$\bar{j}_D = \frac{2}{(\pi)^{1/2}} \cdot D^{1/2} \cdot V_0^{1/2} \cdot h^{-1/2} \cdot C^e \quad (11)$$

sau, înlocuind

$$h = 3/2l,$$

rezultă:

$$\bar{j}_D = \left(\frac{8}{3\pi} \right)^{1/2} \cdot D^{1/2} \cdot V_0^{1/2} \cdot l^{-1/2} \cdot C^e \quad (12)$$

Pe baza ecuației (12), se poate scrie expresia pentru calculul coeficientului individual de transfer de masă a clorurii de potasiu:

$$K_l = \left(\frac{8}{3\pi}\right)^{1/2} \cdot D^{1/2} \cdot V_0^{1/2} \cdot l^{-1/2} \quad (13)$$

După cum se poate constata, coeficientul individual de transfer de masă, K_l, în cazul specificat în continuare, depinde de coeficientul de difuziune al solutului în lichid la puterea 1/2, de viteza de sedimentare a granulei la puterea 1/2 și de latura granulei la puterea $-1/2$.

În funcție de domeniul de sedimentare (Stokes, Allen sau Newton) și, respectiv, de valoarea Re_p, se pot obține relații corespunzătoare pentru calculul coeficientului individual de transfer de masă. Este cunoscut faptul că valorile coeficientului de rezistență depind de valorile criteriului Re_p și de forma particulei [4—7]:

$$Re_p = \frac{V_0 \cdot de \cdot \rho}{\eta} \quad (14)$$

Pentru cazul concret cercetat aici;

$$Re_p = \frac{1{,}2382 \cdot l \cdot V_0 \cdot \rho}{\eta} \quad (15)$$

După cum este cunoscut, pentru fiecare domeniu de sedimentare, există o relație pentru calculul coeficientului de rezistență. În forma generală, această relație poate fi scrisă [4—6]:

$$\xi = a \cdot Re_p^{-n} \quad (16)$$

Pentru domeniul Stokes, $n = 1$, pentru domeniul Newton, $n = 0$, iar pentru domeniul Allen, este valabilă relația (16).

Coeficientul a are valori diferite, în funcție de domeniul de sedimentare.

Prin substituirea relației generale pentru calculul coeficientului de rezistență (16), în ecuația vitezei de sedimentare, rezultă:

$$V_0^2 = 2g(\rho_s - \rho)\rho^{-1} \cdot a^{-1}(1{,}2382)^n l^{n+1} V_0^n \eta^{-n} \rho^n \quad (17)$$

sau

$$l^{n+1} = (2g)^{-1}(1{,}2382)^{-n} \cdot a(\rho_s - \rho)^{-1}\rho^{1-n}\eta^n V_0^{2-n} \quad (18)$$

Din relația (18) rezultă:

$$l^{-1/2} = (2g)^{\frac{1}{2(n+1)}} (1{,}2382)^{\frac{-n}{2(n+1)}} \cdot a^{\frac{-1}{2(n+1)}} (\rho_s - \rho)^{\frac{1}{2(n+1)}} \cdot \rho^{\frac{n-1}{2(n+1)}} \cdot \eta^{\frac{-n}{2(n+1)}} \cdot V_0^{\frac{n-2}{2(n+1)}} \quad (19)$$

Înlocuind expresia lui $l^{-1/2}$ în ecuația (13), se obține:

$$K_l = \left(\frac{8}{3\pi}\right)^{1/2} (1{,}2382)^{\frac{n}{2(n+1)}} (2g)^{\frac{1}{2(n+1)}} \cdot a^{\frac{1}{2(n+1)}} \cdot (\rho_s - \rho)^{\frac{1}{2(n+1)}} \cdot \rho^{\frac{n-1}{2(n+1)}} \cdot \eta^{\frac{n}{2(n+1)}} \cdot D^{1/2} \cdot V_0^{\frac{2n-1}{2(n+1)}} \quad (20)$$

Ecuația (20), spre deosebire de ecuația (13), nu conține latura particulei l și, deci, permite determinarea coeficientului individual de transfer de masă pentru sistemul considerat, în cazul cînd nu se cunosc decît viteza de sedimentare a particulei cubice, proprietățile fizice ale mediului în care sedimentează și densitatea particulei.

Pentru domeniul Stokes și Newton, ecuația (20) devine:

$$K_l = \left(\frac{8}{3\pi}\right)^{1/2} \left[\frac{1{,}2382 \cdot D^2(2g) \cdot V_0(\rho_s - \rho)}{a \cdot \eta}\right]^{0{,}25} \quad (21)$$

și respectiv,

$$K_l = \left(\frac{8}{3\pi}\right)^{1/2} \left[\frac{2g(\rho_s - \rho) \cdot D}{a \cdot \rho \cdot V_0}\right]^{0{,}5} \quad (22)$$

Calcularea coeficientului individual de transfer de masă, K_l, conform ecuației (20), implică cunoașterea valorilor mărimilor ρ, ρ_s, D, η, V_0 și a parametrilor a și n.

Parametrii a și n, și viteza de sedimentare V_0, se determină pe cale experimentală. Stabilirea valorilor parametrilor a și n, presupune determinarea coeficientului de rezistență ζ, pentru diferite valori ale criteriului Re_p.

Determinarea experimentală a coeficientului de rezistență, ζ

1. *Tehnica experimentală*

Instalația experimentală (fig. 2), este constituită dintr-un suport metalic (*1*), prevăzut cu o clemă (*2*). De clemă este fixată o coloană din sticlă (*3*), cu lungimea $L = 1\,500$ mm și diametrul interior $D = 45$ mm. La partea inferioară, coloana este închisă (*4*). Capătul de sus al coloanei are un capac (*5*), prevăzut cu un orificiu central, în care este fixată o pîlnie din sticlă (*6*). Coloana este marcată la exterior cu cinci diviziuni *A*, *B*, *C*, *D*, *E*. Distanțele dintre diviziuni diferă ca valoare, după cum urmează:

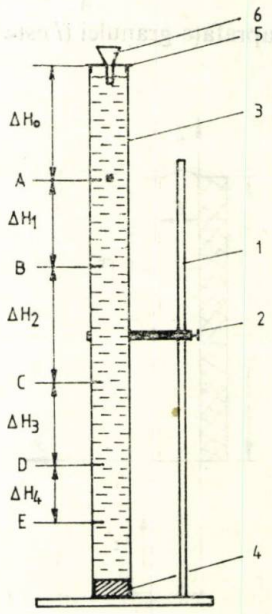


Fig. 2. Schița instalației experimentale.

$\Delta H_0 = 0{,}25$ m; $\Delta H_1 = 0{,}3$ m; $\Delta H_2 = 0{,}4$ m;

$\Delta H_3 = 0{,}3$ m; $\Delta H_4 = 0{,}2$ m.

Experimentările au fost efectuate la temperatura de 25°C şi presiunea de 1 atm.

Pentru a stabili dependenţa ζ - Re_p, într-o primă etapă, s-a determinat experimental cu instalaţia din figura 2 vitezele de sedimentare în apă pentru granule de diferite dimensiuni, de formă cubică, confecţionate din aluminiu, PVC şi polistiren. Înainte de a fi utilizate, granulele au fost măsurate cu un micrometru şi, apoi, degresate cu alcool etilic. După degresare, granulele au fost cîntărite la o balanţă analitică.

Pentru determinarea vitezei de sedimentare a granulelor, s-a termostatat apă distilată la temperatura de 25°C, prin intermediul unui termostat de laborator, care apoi a fost introdusă în coloana (*3*). Cu o pensetă, s-au introdus apoi pe rînd cele 7 granule prin pîlnia (*6*). Pentru fiecare granulă, s-a măsurat cu un cronometru timpul de deplasare între diviziunile *A* şi *C*. După fiecare două determinări, apa din coloană s-a termostatat din nou, pentru a asigura temperatura constantă pe parcursul tuturor determinărilor experimentale. De asemenea, pentru fiecare granulă s-au efectuat 2—4 determinări experimentale.

Rezultate şi discuţii

Datele experimentale obţinute sînt prezentate în tabelul 1.

Pe baza datelor din tabelul 1, s-a calculat viteza de sedimentare a particulelor, utilizînd relaţia:

$$V = \frac{\Delta H_1 + \Delta H_2}{\overline{\Delta t}} = \frac{0{,}7}{\Delta t} \qquad (23)$$

în care:

— $\Delta H_1 + \Delta H_2$ — reprezintă distanţa în reperele *A* şi *C*;

— $\overline{\Delta t}$ — durata medie de deplasare a unei granule între diviziunile *A* şi *C*.

Rezultatele obţinute au fost prezentate în tabelul 1.

Utilizînd relaţia (16), s-a calculat coeficientul de rezistenţă, ζ. Cu relaţia (15), s-a calculat criteriul Re_p. În figura 3, este reprezentată grafic dependenţa $\zeta - Re_p$.

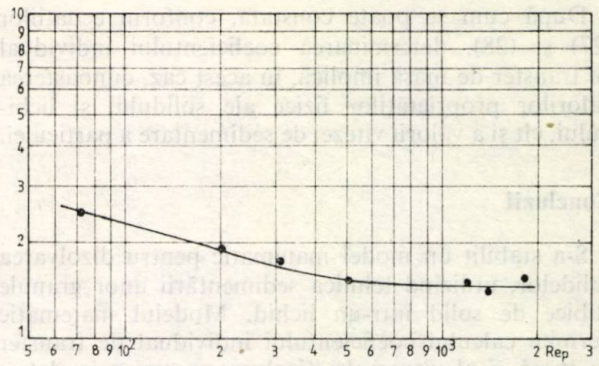


Fig. 3. Dependenţa $\zeta - Re_p$, pentru granule de formă cubică.

Se poate constata că, în domeniul intermediar de sedimentare, coeficientul de rezistenţă scade practic liniar cu creşterea lui Re_p, iar de la valori mai mari de 500, ζ este constant.

Pentru determinarea coeficienţilor *a* şi *n*, s-a logaritmat ecuaţia (16):

$$\ln \zeta = \ln a - n \ln Re_p \qquad (24)$$

Utilizînd metoda celor mai mici pătrate, s-a găsit pentru *a* şi *n* valorile 6,7458, şi, respectiv, 0,2433, pentru $Re_p = 70—500$ şi pentru $Re_p > 500$, $a = 1{,}4941$.

Corespunzător acestor valori ale coeficienţilor *a* şi *n*, ecuaţia (16) devine:

$$\zeta = 6{,}9458 \cdot Re_p^{-0{,}2433} \qquad (25)$$

pentru regim intermediar şi

$$\zeta = 1{,}4941 \qquad (26)$$

pentru domeniul Newton.

În aceste condiţii, ecuaţiile (20) şi (22), capătă următoarea formă:

$$K_l = 1{,}4284(\rho_s - \rho)^{0{,}4021} \cdot \rho^{-0{,}3043} \cdot \eta^{-0{,}0978} \cdot D^{0{,}5} \cdot V_0^{-0{,}2064} \qquad (27)$$

şi, respectiv,

$$K_l = 3{,}3394 \cdot \left[\frac{D(\rho_s - \rho)}{\rho \cdot V_0}\right]^{0{,}5} \qquad (28)$$

Tabelul 1

DURATA DE DEPLASARE A GRANULELOR CUBICE ÎNTRE DIVIZIUNILE *A—C* ALE COLOANEI

Nr. crt.	l, mm	m_p, g	t, s				V_0, m/s
			I	II	III	IV	
1*	7,50	0,3097	4,30	4,30	4,10	4,20	0,1754
2*	6,00	0,5851	4,00	4,00	4,02	3,96	0,1658
3**	4,80	0,0564	10,80	12,50	12,05	10,10	0,0758
4**	3,60	0,1243	9,90	9,64	9,30	8,50	0,0610
5***	3,20	0,09034	2,60	2,60	2,60	—	0,2692
6***	1,07	0,00315	4,90	5,10	5,15	—	0,1386
7**	1,57	0,0040	20,6	21,3	19,6	—	0,0341

* — policlorura de vinil; ** — polistiren; *** — aluminiu.

După cum se poate constata, conform ecuațiilor (27) și (28), determinarea coeficientului individual de transfer de masă implică, în acest caz, cunoașterea valorilor proprietăților fizice ale solidului și lichidului, cît și a valorii vitezei de sedimentare a particulei.

Concluzii

S-a stabilit un model matematic pentru dizolvarea solidelor, utilizînd tehnica sedimentării unor granule cubice de solid într-un lichid. Modelul matematic permite calculul coeficientului individual de transfer de masă și al vitezei de dizolvare numai prin determinarea experimentală a variației vitezei de sedimentare a granulei.

S-a determinat experimental dependența coeficientului de rezistență, ζ, în funcție de Reynolds particulă, pe baza căreia s-au stabilit valorile parametrilor a și n ($\zeta = a\ Re_p^{-n}$), în vederea concretizării modelului matematic al procesului de dizolvare.

Notații și indici

V — volumul soluției, m^3
C — concentrația solutului la un moment dat în volumul soluției, $kmol/m^3$
C^e — concentrația solutului la echilibru, $kmol/m^3$
t — durata procesului, s
r — raza granulei la un moment dat, m
D — coeficientul de difuziune al solutului, m^2/s
V_0 — viteza de sedimentare a granulei, m/s
V_x, V_y, V_z — componentele vitezei lichidului după direcțiile x, y, z a axelor de coordonate, m/s
L, l — latura granulei inițială și la un moment dat, m
de — diametrul echivalent al granulei, m
m — masa granulei, kg
ρ_s — densitatea solidului, kg/m^3
ρ, η — densitatea și viscozitatea dinamică a lichidului, kg/m^3, $N \cdot s/m^2$
g — accelerația gravitațională, m/s^2
ζ — coeficient de rezistență, adimensional
j_D, $\bar{j}_D$ — flux specific și respectiv, flux specific mediu de component transferat, $kg/m^2 \cdot s$
K_l — coeficient individual de transfer de masă, m/s
Re_p — Reynolds particulă, adimensional.

Bibliografie

1. LEVICI, V. G., „Fiziko-himiceskaia ghidrodinamica". Gosudarstvenoe izd. fiziko-matematiceskoi literaturi, Moskova, 1959.
2. RICE, R. G. și JONES, P. I., Chem. Erg. Sci., 34, 1979, p. 847.
3. NOYES, A. A. și WHITNEY, W. R., Z. Phys. Chem., 23, 1897, p. 689.
4. BRATU, E., „Operații unitare în ingineria chimică", II, Ed. Tehnică, București, 1984.
5. TUDOSE, R. Z. ș.a., „Procese, operații, utilaje în industria chimică", Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1977.
6. JINESCU, G., „Procese hidrodinamice și utilaje specifice în industria chimică", Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1979.
7. SOARE, S., „Procese hidroclimatice", Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1979.
8. IORDACHE, D., „Ecuațiile fundamentale ale fenomenelor de transfer de masă și căldură", Ed. Tehnică, București, 1981.
9. BATUNER, L. M. și POZIN, M. E., „Metode matematice în tehnica chimică", Ed. Tehnică, București, 1956.

Intrat în redacție: 17.VIII.1987

recenzii

* * * „Transformation of Organometallics into Common and Exotic Materials: Design and Activation". **Transformarea compușilor organici în materiale mai mult sau mai puțin obișnuite.** Editor: Richard M. Laine. Martinus Nijhoff Publ., Dordrecht-Boston-Lancaster, 1988, 288 pag.

Nevoia economiei moderne de materiale de foarte înaltă puritate sau cu morfologie specifică (pentru aplicații electronice sau optice), sau cu mare rezistență mecanică sau termică (pentru aplicații structurale sau refractare) este din ce în ce mai mare. Atenția unei mari părți a comunității științifice este concentrată astăzi spre obținerea unor astfel de materiale. După cum s-a dovedit în ultimele decenii, aportul chimiei la aceste cercetări este esențial și marile progrese înregistrate în ultimii ani, atît la nivel fundamental, cît și la nivel aplicativ, nu s-ar fi putut face fără el. Dar pentru atingerea țelului final — obținerea controlată a unor noi materiale cu proprietăți specifice — pe lîngă chimie, trebuie să mai participe și alte discipline — fizica, metalurgia, știința silicaților etc.

Comunicarea între aceste ramuri diferite ale științei s-a dovedit uneori greoaie, astfel că reuniunea organizată recent de NATO în scopul de a stimula discuții interdisciplinare între specialiștii din diferite domenii este utilă pentru atingerea scopului final. Subiectul cărții recenzate îl constituie comunicările prezentate la această reuniune, care a avut ca scop să stabilească principiile unei cercetări eficiente în „chimia materialelor", să ofere prilejul unui schimb direct de vederi între cercetătorii interesați, să precizeze ceea ce se poate atinge printr-un efort comun de cercetare în acest domeniu, în care chimia joacă un rol din ce în ce mai proeminent.

Lucrările prezentate la reuniunea recentă sînt editate în volumul recenzat, în patru secțiuni: date fundamentale, polimeri preceramici, depunerea din vapori și procesele sol — gel. Ceea ce este comun acestor lucrări este natura precursorului comun tuturor materialelor (obișnuite sau mai puțin obișnuite) avute în vedere — în aproape toate cazurile un compus organometalic. Majoritatea lucrărilor au ca obiect, fie modul de obținere și de tratare a acestui precursor, în vederea atingerii unor scopuri practice imediate sau de perspectivă, fie caracterizarea structurală a acestuia, prin mijloacele cele mai adecvate. Meritul principal al cărții constă în faptul că dă atenția cuvenită problemelor încă nerezolvate și căilor întrevăzute de specialiști pentru rezolvarea lor.

Este cunoscut faptul că efectele cele mai spectaculoase ale „chimiei materialelor" s-au manifestat, deocamdată, în domeniul materialelor electronice, care a obținut succese marcante în producerea unor straturi subțiri conductoare, semiconductoare sau izolatoare prin depunerea de vapori „chimici". Acest procedeu permite un control exact al naturii materialelor depuse, al grosimii filmelor, al numărului de straturi suprapuse, al nivelului de impurități necesare sau admise etc. Secțiunea dedicată acestui subiect, mai ales problemelor aflate încă în cercetare, cuprinde 6 lucrări. Un alt subiect de mare interes practic — obținerea unor precursori polimerici organometalici pentru ceramici — ocupă o altă secțiune, cu 5 lucrări. Majoritatea acestor lucrări au în vedere dezvoltarea acestui domeniu, căruia nu i s-a acordat încă atenția cuvenită, și în care multe probleme rămîn încă de elucidat. Ele se ocupă în cea mai mare parte de prepararea unor polimeri preceramici bazați pe siliciu și alte elemente, precum și de tratarea lor pirolitică în vederea obținerii produșilor finali (de exemplu carburi și nitruri de siliciu). Acest procedeu oferă o serie de avantaje față de procedeul clasic (al lui Acheson), examinate atent în cîteva lucrări.

În sfîrșit, o ultimă secțiune a cărții este consacrată proceselor sol — gel (5 lucrări), prin care se poate obține o gamă largă de ceramici și sticle cu proprietăți fizice (mai ales optice) deosebite. Astfel de materiale „ultrastructurate" au în multe cazuri ca precursori tot polimeri preceramici (de exemplu polisilani). O altă aplicație interesantă a proceselor sol — gel este obținerea unor oxizi din alcoxizi, care va putea duce, în viitor, la diversificarea și ieftinirea acoperirii sticlei cu straturi oxidice cu proprietăți optice, electronice sau ionice utile.

Consultarea lucrărilor cuprinse în carte poate fi deosebit de instructivă și utilă pentru toți cei implicați în chimia materialelor.

A. BUTUCELEA

ALEXANDRU DUCA
DOINA BÎLBĂ
DOINA BEJAN

Polarografia acidului tioglicolic și 3-mercaptopropionic

C.Z.: 547.472.2

La sinteza unor celuloze chelatizante, membrane și senzori potențiometrici, a fost necesară optimizarea sintezei, caracterizarea și controlul calității produșilor obținuți. Cei doi tioacizi, cu toate că diferă numai printr-o singură grupare —CH_2—, se pot diferenția net prin polarografia normală și derivată în domeniul de potențial +0,4 ⇌ —0,4 V și +0,4 ⇌ —1,8 V. Polarografia s-a efectuat utilizînd o celulă cu doi și trei electrozi (electrod de lucru: electrodul picurător de mercur (EPM), electrodul film de mercur (EFM), electrodul de argint (Ag), electrodul pastă de cărbune cu aminoetilceluloză (EPC-cel) și electrodul pastă de cărbune cu aminoetilceluloză modificată, conținînd grupări mercapto (EPC-cel-SH).

For the synthesis of the chelating pulps, of potentiometric sensors and membranes, the optimization of the synthesis and the characterization and the control of the quality of the obtained products have been necessary. The two thioacids, although they differ only in a single —CH_2— group, may be differentiated by normal and derived polarography in the +0.4 ⇌ —0.4 V and +0.4 ⇌ —1,8 V potential range. The polarographic study was done with the help of a cell with three electrodes (mercury dropping electrode (MDE), mercury film electrode (MFE), silver electrode (Ag) coal paste electrode with aminoethylcellulose (CPE-cel) and coal paste electrode with modified aminoethylcellulose containing mercapto groups CPE-cel SH).

При синтезе некоторых хелатизирующих целлюлоз, потенциометрических мембран и сенсоров, была необходима оптимизация синтеза, определение характеристик и контроль качества полученных продуктов. Названные две кислоты, хотя и отличаются лишь одной группировкой —CH_2—, могут быть чётко различены при помощи нормальной и производной полярографии в области потенциала +0,4 в ⇌ —0,4 в и +0,4 ⇌ —1,8 в. При полярографии была использована ячейка с двумя и тремя электродами (рабочий электрод: капельный ртутный электрод (EPM), плёночный ртутный электрод (EEM), серебряный электрод (Ag), электрод из угольной пасты с аминоэтилцеллюлозой (EPC-cel) и электрод из угольной пасты с модифицированной аминоэтилцеллюлозой, содержащей группировки меркапто (EPC-cel-SH).

Tioacizii pot fi utilizați la sinteza unor rășini chelatizante cu grupări active —SH, destinate separării și concentrării unor elemente în urme: Ag(I), Hg(II), Au(III), Bi(III), Pt(II), Pd(II), Rh(III) etc. [1—4].

În această lucrare, autorii studiază comportarea polarografică a doi tioacizi: acidul tioglicolic și acidul 3-mercaptopropionic, în scopul caracterizării lor; acești tioacizi vor fi utilizați la obținerea unei celuloze chelatizante cu grupări —SH.

Paralel, s-a înregistrat și spectrul de absorbție în ultraviolet al celor doi tioacizi, pentru comparație.

Celuloza chelatizantă cu și fără grupări —SH a fost studiată polarografic și prin spectrometrie de absorbție în infraroșu.

Conținutul total de sulf al celulozei modificate (Cel—SH) a fost determinat gravimetric (metoda de precipitare ca $BaSO_4$), după prealabila oxidare a grupării mercapto la SO_4^{2-}.

Valorile obținute confirmă existența sulfului legat în macromolecula aminoetilcelulozei (AE-cel) la gruparea aminică primară — NH_2.

Sistematica cercetării a scos în evidență influența soluției de bază și a naturii electrodului de lucru asupra caracteristicii calitative ($E_{1/2}$) și a celei cantitative (h) a polarogramei, precum și comportarea în ansamblu a compușilor și a celulozei cu grupări mercapto încorporate.

Prof. dr. ing. ALEXANDRU DUCA, dr. chim. DOINA BÎLBĂ și dr. ing. DOINA BEJAN, Institutul Politehnic — Iași, Facultatea de Tehnologie Chimică.

Partea experimentală

Materiale și aparatură

— Tiouree, $S = C(NH_2)_2$, soluție 10^{-2}M (concentrația soluției s-a determinat potențiometric, utilizînd ca titrant soluția de $AgNO_3$; ca electrod indicator a fost utilizat un electrod membrană S^{2-} selectiv, iar ca electrod de referință, electrodul Ag/AgCl).

— Acid tioglicolic, $HS-CH_2-COOH$, soluție 10^{-2}M.

— Acid 3-mercaptopropionic, $HS-CH_2-CH_2-COOH$, soluție 10^{-2}M. (Concentrația ATG și AMP a fost determinată prin titrare conductometrică, utilizînd ca titrant soluția de $AgNO_3$).

— Probe de celuloză schimbătoare de ioni (aminoetilceluloza, AE-cel, f. chromatogr., Serva).

— Probe de celuloză schimbătoare de ioni (AE-cel), cu grupări mercapto (Cel-SH).

Soluțiile de bază utilizate:

— Soluții acide: $HNO_3 \cdot 10^{-1}$M, $H_2SO_4 \cdot 10^{-1}$M.

— Soluții neutre: $KNO_3 \cdot 10^{-1}$M, $Na_2SO_4 \cdot 10^{-1}$M.

— Soluții bazice: $NaOH \cdot 10^{-1}$M, soluție-tampon $NH_4OH/NH_4NO_3 \cdot 10^{-1}$M.

Pentru prepararea soluțiilor s-a folosit apă bidistilată. Toți reactivii au fost de puritate analitică.

Aparatura

Polarogramele au fost înregistrate cu un Polarograph — OH—102, Radelkis. Celula polarografică a fost cu un singur compartiment, cu doi electrozi (E_L, E_R) și, respectiv, trei electrozi (E_L, E_R, E_A). Ca electrozi de lucru s-au utilizat:

— electrodul picurător de mercur (EPM);

— electrodul-film de mercur (EFM);

— electrodul de argint (Ag);

— electrodul-pastă de cărbune (EPC) cu AE-cel și cu Cel—SH;

— electrodul de cărbune sticlos (EC_{st}).

Electrodul de referință a fost electrodul saturat de calomel (ESC), iar ca electrod auxiliar (E_A) s-a utilizat electrodul de platină (Pt).

Studiile au fost efectuate prin polarografie normală și prin polarografie normală și derivată [5—11]. S-a urmărit caracterizarea electrochimică a celor doi compuși: acidul tioglicolic și 3-mercaptopropionic, cu referire la tiouree, considerată standard pentru gruparea reactivă ce interesează, —SH.

— Spectrofotometru SPECORD UV—VIS, Carl Zeiss Yena.

Rezultate și discuții

Din studiul comparativ al polarogramelor normale (N) și derivate (D) ale tioureei, acidului tioglicolic și 3-mercaptopropionic, obținute în celule cu doi electrozi (E_L = EPM și E_R = ESC), în $HNO_3 \cdot 10^{-1}$M (tabelul 1), se remarcă comportarea diferită a celor trei compuși: pentru tiouree se obține o singură treaptă ($E_{1/2} = +0{,}040$ V), pentru ATG, două trepte ($E_{1/2} = +0{,}255$ V și $E_{1/2} = -0{,}170$ V), iar pentru acidul 3-mercaptopropionic (AMP), trei trepte ($E_{1/2} = +0{,}300$ V, $E_{1/2} = -0{,}025$ V, $E_{1/2} = -0{,}150$ V).

Tabelul 1

POLAROGRAFIA (N ȘI D) A TIOUREEI, ATG* ȘI AMP** (10^{-3} M) ÎN $HNO_3 \cdot 10^{-1}$ M. E_L = EPM; E_R = ESC. $E = +0{,}4 \rightleftarrows -0{,}4$ V.

	E, V, ESC			$\bar{i}_d$, μA		
	tiouree	ATG*	AMP**	tiouree	ATG	AMP
N	+0,040	+0,255	+0,300	3,04	2,48	1,84
	—	—	−0,025	—	—	1,04
	—	−0,170	−0,150	—	2,24	1,60
D	+0,040	+0,255	+0,285	1,58	1,06	0,800
	—	—	−0,055	—	—	0,650
	—	−0,170	−0,190	—	1,00	0,800

* ATG = acid tioglicolic; **AMP = acid 3-mercaptopropionic.

Se poate aprecia că oxidarea grupării —SH decurge într-o singură treaptă pentru tiouree și în două trepte pentru ATG și AMP. Treapta anodică cu $E_{1/2} = -0{,}025$ V, care apare în polarograma AMP, se consideră că se datorește unor procese independente de oxidarea grupării —SH. Potențialele de semiundă determinate pentru AMP sînt situate în domeniul valorilor mai pozitive de potențial în raport cu cele corespunzătoare ATG, probabil legat de lungimea lanțului hidrocarbonat al compusului.

Utilizînd, însă, o celulă polarografică cu un singur compartiment și trei electrozi (E_L = EPM, E_R = ESC, E_A = Pt) și $KNO_3 \cdot 10^{-1}$M ca soluție de bază, s-au obținut două trepte polarografice pentru tiouree și trei trepte atît pentru ATG, cît și pentru AMP (fig. 1).

Polarogramele derivate au permis stabilirea cu precizie a potențialelor de semitreaptă pentru fiecare undă polarografică. Se observă că acestea diferă destul de puțin (cu 0,010—0,030 V) în cazul ATG și AMP (I $E_{1/2} = +0{,}230$ V și, respectiv, +0,240 V; II $E_{1/2} = -0{,}100$ V și, respectiv, —0,110 V și III

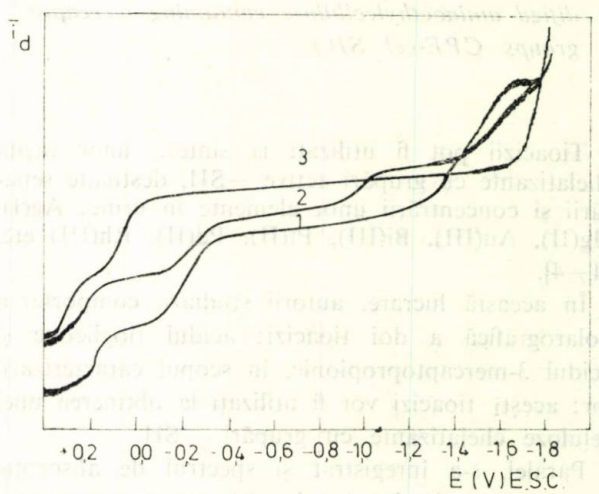


Fig. 1. Polarografia normală a tioureei, acidului tioglicolic și acidului 3-mercatopropionic:
1 — acid tioglicolic; *2* — acid 3-mercaptopropionic; *3* — tiouree; $KNO_3 \cdot 10^{-1}$ M; E_L = EPM; E_R = RESC; E_A = Pt; $S = 2 \cdot 10^{-7}$ A/div.)

$E_{1/2}$ = —0,230 V şi, respectiv, —0,260 V). Potenţialele de semitreaptă ale tioureei sînt, însă, mult diferite de cele ale ATG şi AMP I $E_{1/2}$ = +0,300 V şi II $E_{1/2}$ = +0,030 V), în concordanţă cu diferenţele structurale.

Rezultate similare pentru comportarea ATG şi AMP se obţin şi în $H_2SO_4 \cdot 10^{-1}$M (soluţie de bază), utilizînd aceeaşi celulă polarografică, dar potenţialele de semitreaptă sînt situate la valori ceva mai pozitive pentru treapta a II-a şi a III-a (II $E_{1/2}$ = —0,050 V pentru ATG şi II $E_{1/2}$ = —0,040 V pentru AMP; III $E_{1/2}$ = —0,180 V şi, respectiv, III $E_{1/2}$ = —0,150 V) (tabelul 2, fig. 2).

Tabelul 2

POLAROGRAFIA (*N* ŞI *D*) A ATG* ŞI AMP** (10^{-3} M) ÎN $H_2SO_4 \cdot 10^{-1}$ M
E_L = EPM; E_R = ESC; E_A = Pt. E = 0,4 ⇄ —0,4 V.
CARACTERISTICA CAPILAREI: m = 2,65 mg.s^{-1}; t = 3,125 s.

	E, V, ESC		$\bar{i}_d$, μA	
	ATG*	AMP**	ATG	AMP
N	+0,250	+0,280	2,32	2,40
	—0,035	—0,030	1,44	0,72
	—0,155	—0,150	1,04	1,04
D	+0,250	+0,230	1,04	0,704
	—0,050	—0,040	0,88	0,464
	—0,180	—0,150	0,75	0,592

* ATG = acid tioglicolic.
** AMP = acid 3-mercaptopropionic.

Potenţialele $E_{1/2}$ corespunzătoare primei trepte sînt relativ apropiate între ele, precum şi faţă de cele obţinute în soluţie de $KNO_3 \cdot 10^{-1}$M (I $E_{1/2}$ = + 0,250 V pentru ATG şi I $E_{1/2}$ = +0,230 V pentru AMP).

Soluţia de bază ca şi tipul celulei polarografice joacă un rol important în caracterizarea tioacizilor studiaţi din punct de vedere polarografic. Astfel, pentru ATG, atît în mediu neutru (Na_2SO_4 soluţie 10^{-1}M), cît şi în mediu acid (HNO_3 soluţie 10^{-1}M), se obţin două trepte polarografice, în timp ce în mediu alcalin (soluţie-tampon $NH_4OH/NH_4NO_3 \cdot 10^{-1}$M) se obţine o singură treaptă (tabelul 3), atunci cînd se lucrează cu o celulă cu doi electrozi (E_L = = EPM, E_R = ESC).

Tabelul 3

POLAROGRAFIA TIOUREEI, ATG* ŞI AMP** ÎN TAMPON $NH_4OH/NH_4NO_3 \cdot 10^{-1}$M. E_L = EPM; E_R = ESC.
E = +0,4 ⇄ —2,0 V

$E_{1/2}$, V, ESC			$\bar{i}_d$, μA		
tiouree	ATG*	AMP**	tiouree	ATG	AMP
—0,035	—0,500	—0,525	6,08	2,24	2,80

* ATG = acid tioglicolic; ** AMP = acid 3-mercaptopropionic.

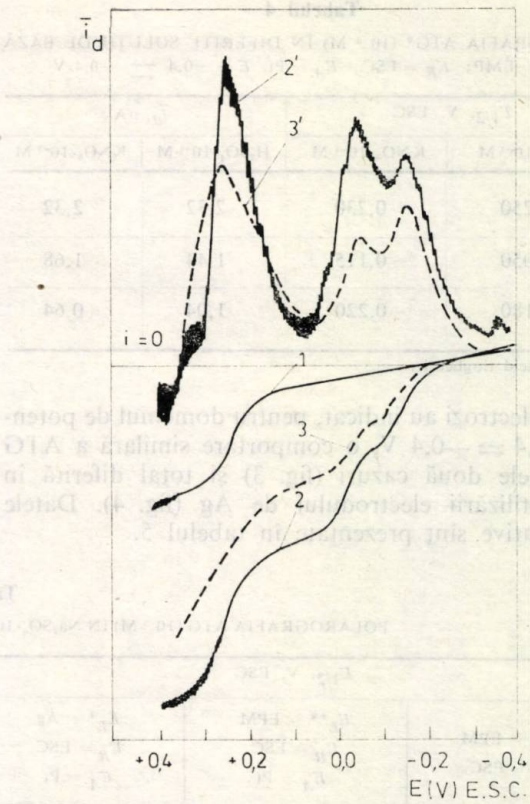


Fig. 2. Polarografia normală şi derivată a acidului tioglicolic şi 3-mercaptopropionic:
1 — acid tioglicolic în $H_2SO_4 \cdot 10^{-1}$ M; *2* — 2'-acid tioglicolic (*N*, *D*); *3* — 3'-acid mercaptopropionic (*N*, *D*).

Examinînd potenţialele de semitreaptă ale celor trei compuşi, se poate aprecia influenţa naturii radicalului asupra oxidării grupării mercapto. Cu cît radicalul este mai lung, cu atît potenţialul de semitreaptă este deplasat spre valori mai negative.

Dacă concentraţiile celor trei compuşi sînt egale, atunci înălţimea treptei polarografice poate fi un element important în explicarea mecanismului reacţiei de oxidare a grupării active —SH.

Astfel, se poate presupune că în cazul tioureei oxidarea decurge în conformitate cu mecanismul:

$$H_2S + 2Hg \rightleftarrows SHg_2 + 2H^+ + 2e^-$$

$$SHg_2 \rightleftarrows SHg + Hg$$

în timp ce oxidarea tioacizilor ar putea avea loc după echilibrele:

$$R-SH + Hg \rightleftarrows R-S-Hg + H^+ + 1e^-$$

$$2R-S-Hg \rightleftarrows (R-S)_2Hg + Hg$$

Înălţimea treptei obţinute în cazul tioureei fiind aproximativ de două ori mai mare decît în cazul tioacizilor, poate fi un argument în sprijinul acestei ipoteze.

Folosind celula cu trei electrozi, s-au obţinut pentru ATG trei trepte polarografice, atît în mediu neutru ($KNO_3 \cdot 10^{-1}$M), cît şi în mediu acid ($H_2SO_4 \cdot 10^{-1}$M) (tabelul 4).

Determinări comparative efectuate în soluţie salină ($Na_2SO_4 \cdot 10^{-1}$M) pe electrodul picător de mercur ca E_L în celula polarografică cu doi şi trei electrozi, precum şi pe un electrod de lucru din Ag în celula

Tabelul 4

POLAROGRAFIA ATG* (10^{-3} M) ÎN DIFERITE SOLUȚII DE BAZĂ
E_L = EMP; E_R = ESC; E_A = Pt. $E = +0{,}4 \rightleftarrows -0{,}4$ V

$E_{1/2}$, V, ESC		$\bar{i}_d$, μA	
$H_2SO_4 \cdot 10^{-1}$ M	$KNO_3 \cdot 10^{-1}$ M	$H_2SO_4 \cdot 10^{-1}$ M	$KNO_3 \cdot 10^{-1}$ M
+0,250	+0,230	2,32	2,32
−0,050	−0,115	1,44	1,68
−0,180	−0,220	1,04	0,64

* ATG = acid tioglicolic.

cu trei electrozi au indicat, pentru domeniul de potențial $+0{,}4 \rightleftarrows -0{,}4$ V, o comportare similară a ATG în primele două cazuri (fig. 3) și total diferită în cazul utilizării electrodului de Ag (fig. 4). Datele comparative sînt prezentate în tabelul 5.

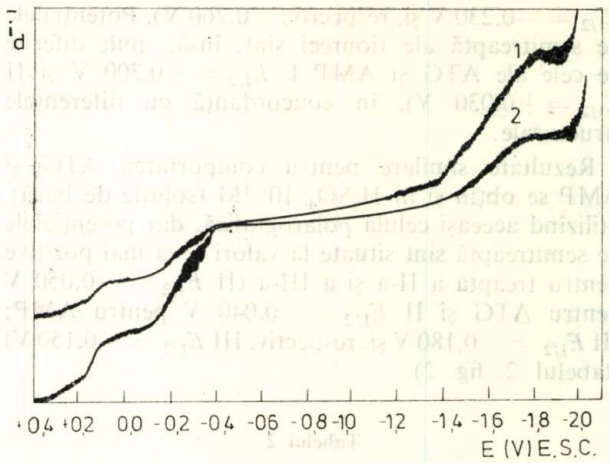


Fig. 3. Polarografia normală a acidului tioglicolic:
1 — $S = 2.10^{-7}$ A/div; *2* — $S = 4.10^{-7}$ A/div; $Na_2SO_4 \cdot 10^{-1}$ M; E_L = EPM; E_R = ESC; E_A = Pt.

Tabelul 5

POLAROGRAFIA ATG (10^{-3} M) ÎN $Na_2SO_4 \cdot 10^{-1}$ UTILIZÎND O CELULĂ CU 2 ȘI 3 ELECTROZI

$E_{1/2}$, V, ESC			$\bar{i}_d$, μA		
E_L* = EPM E_R = ESC	E_L** = EPM E_R = ESC E_A = Pt	E_L* = Ag E_R = ESC E_A = Pt	E_L* = EPM E_R = ESC	E_L** = EPM E_R = ESC E_A = Pt	E_L* = Ag E_R = ESC E_A = Pt
+0,130	+0,140	+0,320	2,48	1,52	12,8
−0,230	−0,200	−0,110	2,48	1,76	22,08
—	−0,360	—	—	1,60	—
—	−1,55	—	—	5,28	—

* Domeniul de potențial: $+0{,}4 \rightleftarrows -0{,}4$ V
** Domeniul de potențial: $+0{,}4 \rightleftarrows -2{,}0$ V.

În toate cele trei variante, ATG a prezentat două trepte polarografice pe domeniul de potențial studiat, cele pentru electrodul de Ag avînd $E_{1/2}$ la valori mult mai pozitive.

Ceea ce este semnificativ în cazul utilizării electrodului de Ag ca electrod de lucru, pe lîngă valorile potențialelor de semitreaptă, este înălțimea mult mai mare a treptelor polarografice comparativ cu cele obținute pe alți electrozi de lucru pentru aceeași concentrație.

Tabelul 6

POLAROGRAFIA ATG ÎN $KNO_3 \cdot 10^{-1}$ M ȘI $Na_2SO_4 \cdot 10^{-1}$ M
E_L = EPM; E_R = ESC; E_A = Pt, E = (+0,4 $\rightleftarrows$ −2,0).

$E_{1/2}$, V, ESC		*id*, μA	
$KNO_3 \cdot 10^{-1}$ M	$Na_2SO_4 \cdot 10^{-1}$ M	$KNO_3 \cdot 10^{-1}$ M	$Na_2SO_4 \cdot 10^{-1}$ M
+0,170	+0,140	2,00	1,52
−0,220	−0,200	2,88	1,76
—	−0,360	—	1,60
−1,440	−1,550	4,64	5,28

În special, treapta a doua ($h = 28{,}808$ μA), care este foarte bine definită, poate fi utilizată pentru determinarea în condiții de înaltă precizie a concentrațiilor mici în componente ce conțin grupări mercapto (10^{-5}—10^{-6} moli/l).

Comportarea polarografică comparativă a ATG și AMP în diferite soluții de bază, utilizînd o celulă cu trei electrozi (E_L = EPM, E_R = ESC, E_A = Pt), pe domenii diferite de potențial este prezentată în tabelele 6 și 7.

Tabelul 7

POLAROGRAFIA AMP* (10^{-3} M) ÎN DIFERITE SOLUȚII DE BAZĂ
E_L = EPM; E_R = ESC; E_A = Pt, $E = (+0{,}4$ V $\rightleftarrows -0{,}4$ V)

$E_{1/2}$, V, ESC		$\bar{i}_d$, μA	
$H_2SO_4 \cdot 10^{-1}$ M	$KNO_3 \cdot 10^{-1}$ M	$H_2SO_4 \cdot 10^{-1}$ M	$KNO_3 \cdot 10^{-1}$ M
+0,230	+0,240	2,40	1,76
−0,040	−0,130	0,72	0,88
−0,150	−0,260	1,04	0,88

* Acid 3-mercaptopropionic.

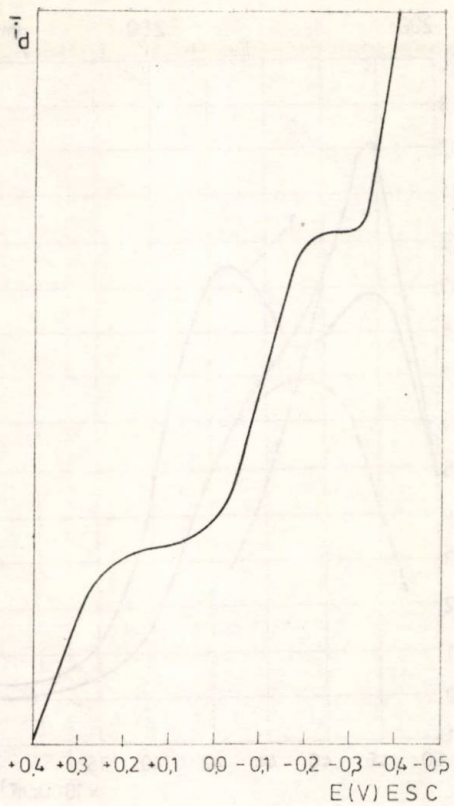


Fig. 4. Polarografia normală a acidului tioglicolic: $Na_2SO_4 \cdot 10^{-1}$ M; E_L = Ag; E_R = ESC; E_A = Pt; $S = 8 \cdot 10^{-7}$ A/div.

Studiind în condiții identice tioureea, ATG și AMP, s-au obținut datele redate în tabelul 8. Din analiza acestora rezultă că determinările efectuate în $HNO_3 \cdot 10^{-1}$M ca soluție de bază, utilizînd o celulă cu doi electrozi (E_L = EPM, E_R = ESC), permit o bună identificare a acestora și evaluarea corespunzătoare a caracteristicii cantitative. Rezultate satisfăcătoare se obțin și în cazul utilizării celulei cu trei electrozi (E_L = EPM, E_R = ESC și E_A = Pt), în $KNO_3 \cdot 10^{-1}$M, ca soluție de bază (tabelul 9).

Determinarea în bune condiții a celor trei compuși se poate efectua și într-o celulă cu doi electrozi (E_L = EPM și E_R = ESC), folosind drept electrolit de bază soluția-tampon $NH_4OH/NH_4NO_3 \cdot 10^{-1}$M, (tabelul 3).

Pe un electrod-film de mercur (EFM), s-a studiat comportarea polarografică a AMP, într-o celulă cu trei electrozi (E_L = EFM, E_R = ESC, E_A = Pt) în

Tabelul 8

POLAROGRAFIA TIOUREEI, ATG ȘI AMP ÎN $HNO_3 \cdot 10^{-1}$ M
E_L = EPM; E_R = ESC; $E = +0,4 \rightleftharpoons -0,4$ V

$E_{1/2}$, V, ESC			$\bar{i}_d$, μA		
Tiouree	ATG	AMP	Tiouree	ATG	AMP
+0,040	+0,255	+0,285	3,04	2,48	1,84
—	—	−0,055	—	—	1,04
—	−0,170	−0,190	—	2,24	1,60

Tabelul 9

COMPORTAREA POLAROGRAFICĂ A TIOUREEI, ATG ȘI AMP ÎN $KNO_3 \cdot 10^{-1}$ M E_L = EPM; E_R = ESC; E_A = Pt.
$E = (+0,4 \rightleftharpoons -0,4$ V)

$E_{1/2}$, V, ESC			i_d, μA		
Tiouree	ATG	AMP	Tiouree	ATG	AMP
+0,300	+0,230	+0,240	1,76	2,32	1,76
+0,030	−0,115	−0,130	2,32	1,68	0,88
—	−0,220	−0,260	—	0,64	0,88

$KNO_3 \cdot 10^{-1}$M, ca soluție de bază, cînd s-a observat o singură treaptă caracteristică de $E_{1/2} = -0,115$ V.

Celuloza schimbătoare de ioni nemodificată și modificată (conținînd grupări mercapto) a fost, de asemenea, investigată polarografic în mediu alcalin (tampon amoniacal $NH_4OH/NH_4NO_3 \cdot 10^{-1}$M și $NaOH \cdot 10^{-1}$M, folosind o celulă de electroliză cu doi electrozi (E_L = EPM, E_R = ESC), în domeniul de potențial $0,00 \rightleftharpoons -1,0$ V.

Proba de Cel-SH a fost suspendată în soluția de bază și supusă agitării timp de 30 min, utilizînd un agitator magnetic. Soluția decantată a servit pentru determinarea polarografică.

A fost pusă în evidență, pentru Cel-SH, o singură treaptă polarografică. Potențialele de semitreaptă determinate grafic din polarograme sînt cuprinse în intervalul −0,630 ... −0,610 V, pentru cazul utilizării $NaOH \cdot 10^{-1}$M ca soluție de bază, și între −0,570 și −0,545 V, pentru cazul utilizării tamponului amoniacal (fig. 5).

Comparînd aceste rezultate cu cele prezentate în tabelul 3, referitoare la tio-compușii studiați polarografic în soluții separate, se poate confirma prezența grupărilor —SH în structura macromoleculei de celuloză modificată.

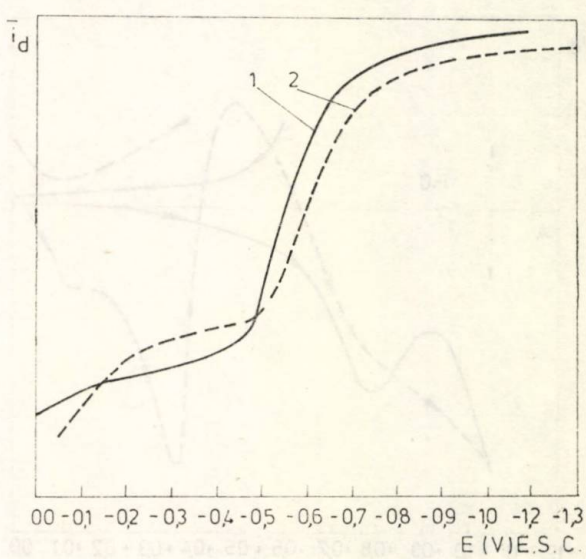


Fig. 5. Polarografia normală a aminoetilcelulozei modificate: (Cel — SH):
1 — T_{NH_4OH/NH_4NO_3} 10^{-1} M; *2* — NaOH 10^{-1} M; E_L = EPM; E_R = ESC; $S = 2 \cdot 10^{-7}$ A/div.

De asemenea, celuloza nemodificată și modificată a fost inclusă în compoziția unui electrod-pastă de cărbune. Curbele obținute cu acești electrozi pe domeniul de potențial $-0,4 \rightleftarrows +0,6$ V sînt prezentate în figura 6.

Studii efectuate în condiții similare celor întreprinse în această lucrare ($HClO_4 \cdot 10^{-1}$M, $KNO_3 \cdot 10^{-1}$M, soluții-tampon cu pH variabil în domeniul pH = = 2,0—11,9 și $NaOH \cdot 10^{-1}$M), asupra compusului 2-mercaptoetanol, [12—13] au condus la concluzia că în toate mediile se poate obține o undă polarografică la concentrațiile $C_{R-SH} > 2 \cdot 10^{-4}$M și două unde la concentrații $C_{R-SH} < 2 \cdot 10^{-4}$M.

Pe baza rezultatelor obținute, se precizează că prima undă are caracter de adsorbție, iar unda a doua, caracter de difuziune.

Mecanismul de reacție propus în literatură pentru cazul compușilor R—SH este următorul [10—13]:

$$R - SH + Hg \rightleftarrows R - S - Hg + H^+ + 1\,e^-,$$

R—S—Hg este compus instabil, care se stabilizează după reacția:

$$2R - S - Hg \rightleftarrows (R - S)_2\,Hg + Hg$$

Acest mecanism a fost confirmat și de determinările efectuate în cadrul acestui studiu.

Pentru cercetări efectuate în mediu parțial neapos, utilizînd $LiNO_3 \cdot 10^{-1}$M ca soluție de bază și drept compus de studiu acidul mercaptobenzoic, într-un larg interval de pH, s-a găsit că au loc următoarele procese [14]:

— în metanol + apă:

$$R - SH + Hg \rightleftarrows R - S - Hg + H^+ + 1\,e^-$$

$$2R - S - Hg \rightleftarrows (R - S)_2\,Hg + Hg$$

— în 1,4-dioxan + apă:

$$2R - SH \rightleftarrows R - S - S - R + 2H^+ + 2\,e^-$$

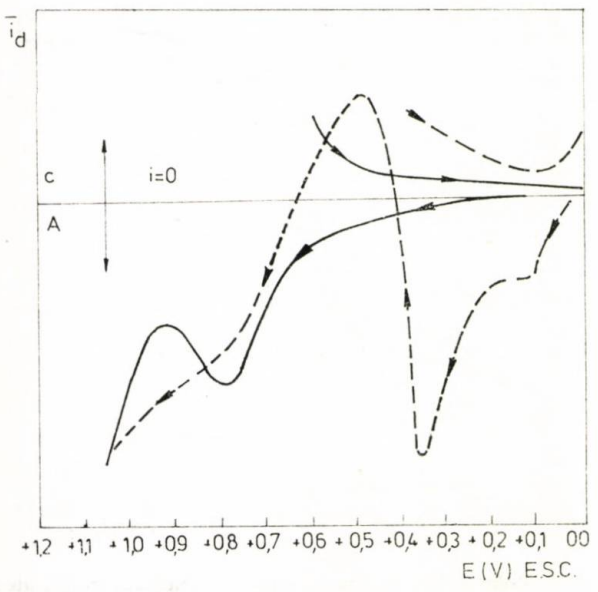


Fig. 6. Comportarea polarografică a AE — cel și a Cel—SH.
—— EPC — cel; — — — EPC — cel — SH; Na_2SO_4 10^{-1} M; ● — S $= 2 \cdot 10^{-3}$ A/div; polarografie derivată.

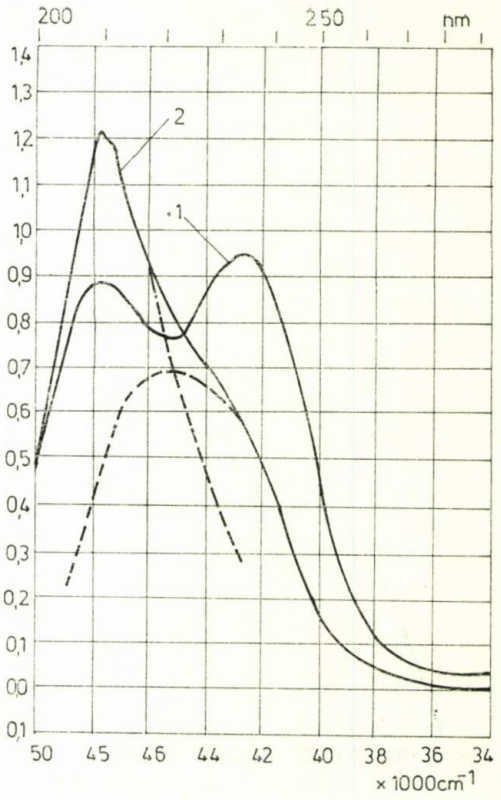


Fig. 7. Spectrele de absorbție în ultraviolet ale acidului tioglicolic și 3-mercaptopropionic:
1 — acid tioglicolic; *2* — acid 3 mercaptopropionic.

Pentru comparație s-a înregistrat spectrul de absorbție în ultraviolet al celor doi compuși: ATG și AMP.

Interpretarea spectrului (fig. 7) înregistrat a făcut posibilă identificarea prezenței celor două grupări cromofore existente în structura tioacizilor, și anume: gruparea $\rangle C = O$ și —SH (tabelul 10).

Tabelul 10

CARACTERISTICILE SPECTRELOR DE ABSORBȚIE ÎN ULTRAVIOLET ALE ATG ȘI AMP

	λ_I max, nm $\rangle C = 0$	λ_{II} max, nm R—SH
ATG $5 \cdot 10^{-3}$ M	212,0	237,5
AMP $\cdot 10^{-2}$ M	212,0	224,0

Pentru cromoforul $\rangle C = O$, în compuși de tipul R—COOH, tipul tranziției este $n \rightarrow \pi^*$, iar $\lambda_{max} =$ = 195—210 nm.

Pentru cromoforul —S—, în compuși de tipul R—SH, $\lambda_{max} = 190—200$; 225—230 nm (umăr); tipul tranziției este $n \rightarrow \tau^*$.

Analizînd comparativ datele practice obținute, cu cele prezentate în catalogul de date spectrale, [15], se constată că cele două grupări cromofore se regăsesc în cei doi compuși.

Concluzii

Acidul tioglicolic (ATG) și acidul 3-mercaptopropionic (AMP) se pot determina prin polarografie normală și derivată. Se pot utiliza cu succes atît soluții acide, cît și neutre și bazice în calitate de soluții de bază. Tipul electrodului de lucru și al soluției de bază joacă un rol important în selectivitatea și sensibilitatea determinărilor. Comportarea polarografică a tioacizilor studiați confirmă mecanismul de oxidare a grupării —SH citat în literatură pentru acest tip de compuși.

Acidul tioglicolic și 3-mercaptopropionic posedă proprietăți absorbante în domeniul ultraviolet, datorate grupărilor cromofore —S— și $>C=O$ prezente în structura lor. Particularitățile spectrelor lor de absorbție în ultraviolet fac posibilă identificarea unuia în prezența celuilalt. Celuloza schimbătoare de ioni modificată (Cel — SH) posedă caracteristicile polarografice ale grupării reactive —SH.

Bibliografie

1. MIASOEDOVA, G. V., SVOEVA, O. P., ANTOKOLSKAIA, I. I., BALSAKOVA, L. I., SCERBININA, N. I. și SAVIN, S. B., „Opredelenie malih kontentrații elementov", Nauka, Moscova, 1986.
2. MIASOEDOVA, G. V., și SAVIN, S. B., Zhur. Anal. Khim., 37, nr. 3, 1982, p. 499.
3. PHILLIPS, R. J. și FRITZ, J. S., Anal. chem., 50, nr. 11, 1978, p. 1 504.
4. MOYERS, E. M., FRITZ, J. S., Anal. chem., 48, nr. 8, 1976, p. 1 117.
5. CASASSAS, E. și ESTABAN, M., Electrochem. Acta, 31, nr. 3, 1986, p. 327, Ref. Zhur., 24 G 396, 1986.
6. MEDVED, A., „6 Yugosl. Kongr. za cistu i primijen. hem., Sarajevo, 1979", Ref. Zhur., 9 B, 1407, 1980.
7. LEJEUNE, R., VANDENBALCK, J. L., PATRIARCHE, G. J. și LAPIERE, C. L., Bull. Soc. Belg., 90, nr. 9, 1981, p. 881; CA. 95: 211904x, 1981.
8. LEJEUNE, R., VANDENBALCK, J. L., PATRIARCHE, G. J., și LAPIERE, C. L., Bull. Soc. Chim. Belg., 90, nr. 7, 1981, p. 663, C.A. 95: 88185 j, 1981.
9. LAWTON, R. S., YACYNYCH, A. M., Anal. chem., 53, nr. 9, 1981, p. 1 523, C.A., 95: 69823 z, 1981.
10. KRJUKOWA, T. A., SINJAKOWA, S. I., și AREFJEWA, T. W., Polarographische Analyse", VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1964, p. 462.
11. BREZINA, M., și ZUMAN, P., „Die Polarographie in der Medizin, Biochemie und Farmazie", Akademische Verlagsgesellschaft, Geest & Portig, K.G., Leipzig, 1956, p. 429—437.
12. PARKASH, R., și AHLUWALIA, S. C., KUMAR, N., J. Indian chem. Soc., 58, nr. 9, 1981, p. 589; C.A., 95: 194384 h, 1981.
13. PARKASH, R., AHLUWALIA, S. C., și KUMAR, N., J. Indian Chem. Soc., 58, nr. 9, 1981, p. 859, Ref. Zhur., 2 B 2227, 1982.
14. GUPTA, K. C., și KAUR, T., J. Electrochem. Soc., 129, nr. 1, 1982, p. 90. Ref. Zhur., 13 B 1606, 1982.
15. BALABAN, A. T., BANCIU, M., și POGANY, J., „Aplicații ale metodelor fizice în chimia organică", Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1983, p. 53.

Intrat în redacție: 4.III.1988

Consiliul Național al Inginerilor și Tehnicienilor — Comisia de Chimie Analitică, în colaborare cu Consiliul Județean al Sindicatelor — Brăila, cu sprijinul Centralei de Fibre, Fire Artificiale, Celuloză și Hîrtie — Brăila,

ORGANIZEAZĂ LA BRĂILA, ÎN ZILELE DE 18—19 MAI 1989, A IX-A CONSFĂTUIRE

„Chimia analitică și controlul de calitate"

Cei ce doresc să participe cu lucrări la această consfătuire sînt rugați să transmită titlul și un scurt rezumat al acestora, precum și adresa exactă a autorilor, pînă la data de 1 aprilie 1989, tov. Paul Zugrăvescu, Ministerul Industriei Chimice și Petrochimice, Splaiul Independenței 202 A, Cod 70039, București, sector 6. Confirmarea înscrierii lucrărilor în program și detaliile organizatorice se vor comunica pînă la data de 1 mai 1989.

ELENA MARIA PICĂ

Compararea concentrațiilor de oxigen dizolvat, determinate cu senzorul de oxigen cu membrană, și cu metoda Winkler

C.Z.: 543.257.1

Se prezintă comparativ, utilizînd metoda statistică, rezultatele obținute în laborator la etalonarea în mediu lichid, a senzorilor amperometrici de oxigen cu membrană de producție indigenă și etalonarea cu metoda Winkler. S-a observat că determinarea oxigenului cu ajutorul senzorilor se face rapid și continuu, rezultatele obținute fiind reproductibile și înlocuiește cu succes metoda clasică Winkler, laborioasă și de durată.

By means of the statistical method, the laboratory results of the calibration in liquid medium of amperometric oxygen sensors with a membrane have been compared to those of the calibration by the Winkler method. The determination of the oxygen with the help of sensors is done rapidly and continuously, and it replaces the classical difficult and longlasting Winkler method.

Представляют сравнительно, с использованием статистического метода, полученные в лаборатории результаты по калибровке в жидкой среде мембранных амперометрических сенсоров кислорода отечественного производства и калибровку методом Винклера. Было замечено, что определение кислорода при помощи сенсоров проводится быстро и непрерывно с получением воспроизводимых результатов причём с успехом заменяют использование классического метода Винклера, трудоёмкого и требующего продолжительного времени.

Electrochimia analitică a cunoscut în ultimele decenii o amplă dezvoltare, ca urmare a introducerii unor dispozitive de investigare analitică, foarte simple, eficiente, tot mai larg răspîndite și mai utilizate: senzorii electrochimici. Acestei categorii îi aparține și senzorul amperometric pentru oxigen, cu membrană, elaborat în cadrul Facultății de Tehnologie Chimică din Cluj-Napoca [1]. Funcționarea senzorului pentru oxigen are ca bază electroreducerea oxigenului pe catod, la aplicarea din exterior a unui potențial de 0,90 V. Semnalul de ieșire al senzorului reprezintă o valoare de curent, proporțională cu concentrația oxigenului din probă. Electrozii și electrolitul se aleg în mod convenabil [2, 3], pentru a asigura difuziunea și electroreducerea oxigenului în condiții corespunzătoare. Pentru a evita polarizarea anodului, se recomandă ca suprafața acestuia să fie de aproximativ 2 000 de ori mai mare decît a catodului [4].

Senzorul amperometric pentru oxigen se utilizează la determinarea conținutului de oxigen din diferite probe lichide sau gazoase. Metoda permite determinarea oxigenului în mod rapid și continuu, rezultatele obținute fiind reproductibile; metoda înlocuiește cu succes metoda clasică Winkler [5, 6], laborioasă și de durată.

Chim. ELENA MARIA PICĂ, Institutul Politehnic, Cluj-Napoca. Facultatea de Mecanică.

În prealabil, senzorul necesită etalonare periodică. Etalonarea constă în determinarea funcției curent-concentrație de oxigen. Etalonarea se face atît pentru lichide, cît și pentru gaze, utilizînd ca mediu de etalonare apă distilată, respectiv, aer. Amestecurile gazoase utilizate pentru etalonare, avînd conținut cunoscut de oxigen, se pot prepara prin diferite metode [7—9].

Curba de etalonare este o dreaptă [2] și etalonarea se poate realiza în următoarele moduri:

— cu ajutorul mai multor puncte, utilizînd amestecuri de aer sau oxigen cu un gaz inert purificat (gaz metan sau argon);

— numai cu două puncte, determinînd curentul în proba liberă de oxigen (de exemplu), soluția Na_2SO_3 5% sau gaz inert, numit curent rezidual și curentul în proba saturată cu oxigen sau aer (21% oxigen sau 100% aer), numit curent maxim;

— cu un singur punct, determinînd curentul în aer saturat cu vapori de apă [10, 11].

Conținutul de oxigen dizolvat în apă este influențat de temperatură și presiune. Prin urmare, concentrația de oxigen din apă saturată cu aer, corespunzătoare unei temperaturi la presiunea atmosferică, citită din tabele de solubilitate a aerului în apă [6] se corectează cu factorul $P/10^5$ N/m^2, P, fiind presiunea barometri-ă locală [12].

În continuare, se prezintă comparativ rezultatele obținute în laborator la etalonarea pentru lichide a senzorilor de oxigen și etalonarea prin metoda Winkler.

Partea experimentală

S-au preparat amestecuri gazoase din aer și gaz inert purificat (gaz metan), care s-au barbotat, pe rînd, în apă distilată, conținută într-un vas Erlenmeyer închis, cu capacitatea de 2—3 l. După saturare, circa o jumătate de oră, s-au colectat cîte trei probe paralele, și anume, o probă inițială pentru dozarea oxigenului prin metoda Winkler, o probă pentru determinarea oxigenului cu senzorul și o probă finală pentru dozarea oxigenului tot prin metoda Winkler. Proba astfel recoltată este reprezentativă pentru determinările cu senzorul de oxigen. Curentul rezidual al senzorului s-a determinat în soluție de Na_2SO_3 5%. S-a lucrat pe șase nivele de concentrație, efectuîndu-se aceleași operații ca cele menționate pentru fiecare nivel de concentrație. Au fost etalonați zece senzori de oxigen, cu membrană. Conținutul de oxigen s-a determinat cu fiecare senzor în parte, prin înregistrarea curbelor curent — timp [13, 14], la un polarograf Radelkis OH-102. Temperatura de lucru, 293 K s-a menținut constantă cu ajutorul unui termostat. Presiunea a fost de $0{,}9816 \cdot 10^5$ N/m². Pentru dozarea oxigenului prin metoda Winkler, s-a utilizat soluție de $Na_2S_2O_3$, 0,02 N cu factorul 0,992 și flacoane Winkler, cu $V_1 = 272{,}1$ cm³ și $V_2 = 280{,}3$ cm³.

Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelele 1 și 2. Curentul debitat de senzori s-a transformat în concentrație de oxigen, conform indicațiilor date sub fiecare tabel.

Pentru fiecare nivel de concentrație, s-a calculat media aritmetică a valorilor obținute cu senzorii și, respectiv, prin metoda Winkler, înainte (probele 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19, tabelele 1—2) și după (probele 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, tabelele 1—2) testarea senzorilor. Cu valorile medii s-au calculat dreptele cele mai probabile și abaterile standard, utilizînd formulele din statistica liniei drepte [15, 14]. Astfel, s-au obținut următoarele drepte, cele mai probabile, și abateri standard:

a. pentru determinări inițiale prin metoda Winkler:

$$c_1 = (1.3 \pm 1.6) \cdot 10^{-2} + (1.003 \pm 0.008) \cdot c_i \text{ p.p.m.} \quad (1)$$

$$s_0 = 2.0 \cdot 10^{-2} \text{ p.p.m.}; \quad t_{k=4,\ P=0.95} = 2.776$$

b. pentru senzori:

$$c_2 = (0.9 \pm 0.1) \cdot 10^{-2} + (0.999 \pm 0.013) \cdot c_i \text{ p.p.m.} \quad (2)$$

$$s_0 = 3.1 \cdot 10^{-2} \text{ p.p.m.}; \quad t_{k=4,\ P=0.95} = 2.776$$

c. pentru determinări finale prin metoda Winkler:

$$c_3 = (0.9 \pm 0.5) \cdot 10^{-2} + (1.003 \pm 0.002) \cdot c_i \text{ p.p.m.} \quad (3)$$

$$s_0 = 0.7 \cdot 10^{-2} \text{ p.p.m.}; \quad t_{k=4,\ P=0.95} = 2.776$$

Tabelul 1

CONȚINUTUL DE OXIGEN DIZOLVAT, DETERMINAT LA ETALONAREA CU METODA WINKLER ȘI CU SENZORII DE OXIGEN 18—24

mg O_2/l, teoretic	mg O_2/l, p.p.m. O_2, determinat cu metoda:														
	Winkler la proba		senzor	Winkler la proba		senzor	Winkler la proba		senzor	Winkler la proba		senzor	Winkler la proba		senzor
	1	2	18*	3	4	19*	5	6	20*	7	8	22*	9	10	23*
0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01
1,74	1,77	1,76	1,74	1,76	1,76	1,74	1,78	1,77	1,74	1,79	1,78	1,71	1,76	1,76	1,74
3,42	3,48	3,48	3,45	3,47	3,47	3,43	3,50	3,49	3,41	3,49	3,49	3,49	3,49	3,49	3,49
5,21	5,25	5,23	5,30	5,26	5,24	5,22	5,26	5,24	5,23	5,26	5,24	5,24	5,24	5,23	5,25
6,49	6,96	6,97	6,92	6,96	6,96	6,94	6,97	6,98	6,89	6,97	6,96	6,96	6,97	6,97	6,90
8,67	8,71	8,71	8,67	8,70	8,72	8,67	8,72	8,72	8,63	8,73	8,72	8,67	8,71	8,71	8,67

18*: 1 p.p.m. = $1{,}10 \cdot 10^{-8}$ A; 19*: 1 p.p.m. = $1{,}106 \cdot 10^{-8}$ A; 20*: 1 p.p.m = $2{,}06 \cdot 10^{-8}$ A
22*: 1 p.p.m. = $1{,}29 \cdot 10^{-8}$ A; 23* 1 p.p.m. = $1{,}17 \cdot 10^{-8}$ A.

Tabelul 2

CONȚINUTUL DE OXIGEN DIZOLVAT, DETERMINAT LA ETALONAREA CU METODA WINKLER ȘI CU SENZORII DE OXIGEN 24—28

mg O_2/l teoretic	mg O_2/l, p.p.m. O_2, determinat cu metoda:														
	Winkler la proba		senzor	Winkler la proba		senzor	Winkler la proba		senzor	Winkler la proba		senzor	Winkler la proba		senzor
	11	12	24*	13	41	25*	15	16	26*	17	18	27*	19	20	28*
0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,03
1,74	1,77	1,77	1,74	1,77	1,76	1,71	1,77	1,76	1,72	1,78	1,78	1,74	1,77	1,76	1,71
3,42	3,49	3,48	3,47	3,49	3,49	3,45	3,49	3,49	3,46	3,50	3,49	3,48	3,49	3,48	3,49
5,21	5,25	5,23	5,30	5,24	5,23	5,27	5,25	5,23	5,30	5,24	5,25	5,29	5,25	5,23	5,32
6,94	6,97	6,97	6,95	6,96	6,97	6,89	6,97	6,97	6,93	6,96	6,97	6,91	6,97	6,96	6,98
8,67	8,72	8,70	8,67	8,72	8,71	8,67	8,72	8,71	8,67	8,71	8,70	8,67	8,72	8,71	8,67

24*: 1 p.p.m. = $1{,}14 \cdot 10^{-8}$ A; 25*: 1 p.p.m. = $1{,}36 \cdot 10^{-8}$ A; 26* 1 p.p.m. = $1{,}61 \cdot 10^{-8}$ A
27*: 1 p.p.m. = $3{,}44 \cdot 10^{-8}$ A; 28*: 1 p.p.m. = $1{,}31 \cdot 10^{-8}$ A.

S-au comparat ordonatele la origine şi, respectiv, coeficienţii unghiulari, utilizînd testul „t" [15, 16], pentru a stabili dacă dreapta de etalonare a senzorilor de oxigen elaboraţi diferă semnificativ de dreapta de etalonare a probelor iniţiale, prin metoda Winkler.

Acelaşi procedeu s-a aplicat pentru dreptele de etalonare a senzorilor şi a probelor finale, prin metoda Winkler, respectiv, pentru dreptele de etalonare a probelor iniţiale şi finale prin metoda Winkler. Rezultatele obţinute au dus la concluzia că valorile „t" calculate sînt în toate cazurile mai mici decît valoarea tabelară a lui t, $t_k = {}_{4,\ P=0.95} = 2.776$. Deci, rezultatele comparate nu diferă statistic.

În concluzie, metoda determinării oxigenului cu senzorii amperometrici pentru oxigen, cu membrană, este suficient de precisă şi exactă. Determinarea oxigenului se face rapid şi continuu, înlocuind metoda clasică Winkler, care este de durată şi laborioasă.

În literatura de specialitate, există studii comparative privind diferite metode utilizate pentru determinarea oxigenului [17, 18], inclusiv compararea metodei Winkler cu metoda bazată pe senzori [19], însă, rezultatele sînt apreciate numai pe baza erorilor obţinute faţă de metoda Winkler, fără o fundamentare statistică a acestora.

Bibliografie

1. KÉKEDY, L., PIRĂU (PICĂ), E. M., FODOR, A. şi POP, T., „Senzor pentru măsurarea conţinutului de oxigen", Brevet R.S.R. nr. 73629, 1979.
2. KÉKEDY, L. şi PIRĂU (PICĂ), E. M., Rev. chim. (Bucureşti) **27**, nr. 3, 1976, p. 189.
3. KÉKEDY, L. şi PIRĂU (PICĂ), E. M., „Lucrările Congresului Naţional de chimie", Bucureşti 10—15 sept. 1978, I, p. 192.
4. * * * Prospect „Beckman Instruments Incorporation" Model 7001 Oxygen Monitor, Fullerton CA 92634, S.U.A., 1978.
5. WINKLER, L. W., Chem. Berichte, **21**, 1888, p. 2 843.
6. * * * STAS 6536-62, „Determinarea oxigenului dizolvat în apă", Industria alimentară N.01.
7. ILIEŞIU-STEOPAN, M., „Lucrare de specializare", Facultatea de tehnologie chimică, Cluj-Napoca 1976.
8. NEBEL KATO M., „Lucrare de diplomă", Facultatea de tehnologie chimică, Cluj-Napoca, 1978.
9. BARRATT, R. S., Analyst, **106**, (1265), 1981, p. 817.
10. SCHULLER, P., Glas und Instrumentechnik-Mess-Prüff — und Regelunga — Technik, Fachzeitschrift für das Laboratorium = GIT Fachz. Lab. Weilheim, **24**, 1980, p. 799.
11. SCHULER, P. şi HERRNSDORF, J., Sonderdruck aus Labor Praxis (Laborautomation — Weilheim), Vogel-Verlag, Juni, 1982.
12. SLEVOGT, K., SEELOS, E., HEILBOCK, J. şi RAUTENSTRACH, W., Vom Wasser **32**, 1970, Verlag Chemie Gmbte, Weilheim Bergastr. p. 123.
13. KÉKEDY, L. şi PICĂ, E. M., Rev. chim. (Bucureşti) **36**, nr. 9, 1985, p. 859.
14. PICĂ, E. M., Rev. chim. (Bucureşti), 37, nr. 11, 1986, p. 1 017.
15. LITEANU, C. şi RÎCĂ, I., „Teoria şi metodologia statistică a analizei urmelor", Ed. Scrisul Românesc, Craiova, 1979.
16. CEAUŞESCU, D., „Tratarea statistică a datelor chimico-analitice" Ed. Tehnică, Bucureşti, 1982.
17. MOHAPATRE, S. C. şi JOHNSON, W. H., Indian J. Technol., **18**, nr. 5, 1980, p. 219.
18. * * * British Standards Institution Linford Word, Anal. Abstr., **46**, 1984, 9H59.
19. REYNOLDS, J. F., Watter Pollut. Control. Fed., **41**, nr. 12, 1969, p. 2 002, C.A., 72, 1970, 58849 m.

Intrat în redacţie: 16.XII.1987

recenzii

ISABAEV, S. N., PAŞINKIN, A. S., MILKE, E. G., JAMBEKOV, M. I.: „Fiziko-himiceskie osnovî sulfidirovania mîşiaksoderjaşcih soedinenii". **Bazele fizico-chimice ale sulfurării combinaţiilor conţinînd arsen.** Ed. „Nauka" a R.S.S. Kazahe, Alma-Ata, 1986, 184 pag.

Arsenul reprezintă unul dintre puţinele elemente care au utilizări limitate şi se solicită în cantităţi mici. În acelasi timp, datorită faptului că pentru obţinerea metalelor neferoase se folosesc din ce în ce mai mult minereuri sărace în produse de bază, pentru evitarea scăderii calităţii metalelor devine tot mai acută problema eliminării impurităţilor, printre care şi a arsenului. În acest scop, se aplică procese tehnologice mai complicate şi, implicit, se acumulează mari cantităţi de produse reziduale conţinînd arsen, care au toxicitate ridicată şi duc la poluarea mediului înconjurător. Metodele existente de prelucrare a concentratelor de arsen şi de denocivizare şi eliminare a deşeurilor conţinînd arsen nu sînt la nivelul cerinţelor actuale şi nu sînt satisfăcătoare din punctul de vedere al protecţiei mediului. În monografia prezentată, s-a făcut o încercare de sistematizare a unui vast material experimental, teoretic şi practic cu privire la proprietăţile fizico-chimice ale combinaţiilor anorganice ale arsenului şi la soluţiile tehnologice recente care permit eliminarea acestui element nociv sub formă puţin toxică. Se subliniază că cea mai promiţătoare perspectivă tehnologică constă în transformarea combinaţiilor arsenului într-o formă cît mai compactă, greu solubilă în apă şi neoxidabilă la aer, cum ar fi, de exemplu, sulfurile de arsen.

În capitolul 1, se prezintă generalităţi referitoare la arsen şi minereurile sale, arătînd răspîndirea acestora. Se descriu metodele de obţinere a arsenului şi a trioxidului de arsen, se caracterizează diferite tipuri de zăcăminte ale minereurilor menţionate. Se descriu detaliat mineralele pe bază de arsen, sub forma unui tabel cuprinzător, în care sînt menţionate date istorice (autorul şi anul descoperirii), geografice (locurile unde se află zăcămintele) şi date fizico-chimice, cum ar fi: formula şi impurităţile izomorfe însoţitoare, structura spaţială, duritatea, densitatea, culoarea etc. În continuare, se descriu detaliat cele mai importante minerale ale arsenului, cum ar fi arsenul nativ, arsenolampritul, lelingitul, scuteruditul şi unele minerale din grupa acestuia, realgarul, auripigmentul, arsenopirita, cobaltinul şi altele.

Capitolul se încheie cu o descriere destul de amplă a datelor referitoare la producţia, capacităţile de producţie, consumul, exportul şi importul, preţurile, domeniile de utilizare a arsenului în diferite ţări.

Capitolul al 2-lea, intitulat „Combinaţiile anorganice ale arsenului şi proprietăţile lor fizico-chimice", include caracterizarea arsenului elementar, a sulfurilor de arsen, a arseniurilor şi arsenopiritei, a tio- şi oxotiosărurilor de arsen, a arseniţilor şi arsenaţiilor. Pentru o serie de substanţe se dau, sub formă de tabele funcţiile temodinamice, tensiunile de vapori, datele roentgenografice şi alte caracteristici.

În capitolul următor, „Arsenul şi mediul înconjurător", se discută toxicologia combinaţiilor arsenului, se dau concentraţiile maxime admise. Pe baza analizei solubilităţii diferitelor combinaţii ale arsenului şi studiului comportării sulfurilor de arsen în contact cu apă, se recomandă eliminarea arsenului din cicluri tehnologice sub formă de sulfuri topite, ceea ce simplifică depozitarea deşeurilor, permiţînd valorificarea lor pentru obţinerea altor compuşi ai arsenului, cu eliminarea poluării mediului înconjurător. În concordanţă cu această concluzie, capitolele 4 şi 5 cuprind descrierea metodelor de transformare a diferitelor combinaţii ale arsenului în sulfuri. Astfel, se dă analiza termodinamică a reacţiilor de sulfurare a combinaţiilor arsenului şi se descrie modul de sulfurare a arsenului şi arsenopiritei, a arseniurilor de fier şi de cupru, a arsenaţilor de plumb şi de zinc şi a trioxidului de arsen, cu ajutorul sulfului. În continuare, se discută sulfurarea cu ajutorul piritei, care este similară celei cu sulf şi care se aplică la arsen şi arsenopirită, la arseniuri de fier şi de cupru, la arsenaţi de plumb, zinc, cupru şi la trioxid de arsen.

Ultimul capitol se intitulează „Comportarea şi eliminarea arsenului la obţinerea metalelor neferoase şi nobile". În primul paragraf, se analizează repartizarea arsenului conţinut în minereurile ce se prelucrează în metalurgia neferoasă, între produsele rezultate şi deşeuri şi tehnologiile ce se pot aplica pentru eliminarea combinaţiilor arsenului. Paragraful următor este consacrat căilor de prelucrare a concentratelor de aur conţinînd arsenopirită, după care se discută problema depozitării şi denocivizării deşeurilor cu conţinut de arsen.

Monografia este bogat ilustrată prin numeroase tabele şi grafice.

Lucrarea poate constitui un ajutor util specialiştilor din domeniul metalurgiei neferoase din ţara noastră.

TAMARA AMBRUŞ

VIORICA DEACONEASA
LUMINIȚA PATRON

Factorii ce intervin în determinarea gaz-cromatografică a hidrocarburilor $C_1—C_4$ din oxigenul lichid

C.Z.: 543.544.25:547.21

Se prezintă rezultatele experimentale obținute în studiul factorilor ce intervin în determinarea gaz-cromatografică a hidrocarburilor $C_1—C_4$ din oxigenul lichid, evidențiindu-se aspectele importante: metoda corespunzătoare de preluare și introducere a probei de oxigen în vederea analizei; condițiile optime de lucru pentru a obține o rezoluție bună pentru oxigen și hidrocarburi $C_1—C_4$, ca și pentru hidrocarburi între ele. S-au folosit două coloane: una cu umplutură (squalan pe cromosorb P), pe care s-a obținut o limită de detecție de 0,07 p.p.m. vol. hidrocarbură și una cu adsorbant solid (alumina) pe care se pot detecta 0,02 p.p.m. vol. hidrocarbură. Lucrarea aduce, de asemenea, noi informații cu privire la răspunsul dat de FID pentru oxigen.

The paper presents the experimental results obtained from the study of the factors influencing the gas-chromatographic determination of $C_1—C_4$ hydrocarbons in liquid oxygen, emphasizing important aspects as: an adequate method of taking over and analysing the oxygen sample; optimal conditions for the obtaining of a good resolution for oxygen and $C_1—C_4$ hydrocarbons. Two columns have been used: a filled column (squalan on P cromosorb), in which a detection limit of 0.07 p.p.m. of hydrocarbon volume has been obtained, and a column with solid adsorbent (alumina) in which the detection limit has been of 0.02 p.p.m. of hydrocarbon volume. The paper gives new information concerning the FID answer for the oxygen.

Представлены экспериментальные результаты, полученные при изучении факторов, оказывающих воздействие при газ-хроматографическом определении углеводородов $C_1—C_4$ в жидком кислороде, причём подчёркнуты важные аспекты: правильный метод отбора и введения пробы кислорода для анализа; оптимальные условия работы для хорошего разрешения кислорода и углеводородов $C_1—C_4$, а также самих углеводородов. Были использованы две колонки: одна с насадкой из хромосорба P, на который был нанесён сквалан и вторая, наполненная твердым адсорбентом (оксидом алюминия). На первой колонке предел обнаружения был равен 0,07, а на второй —0,02 миллионных долей углеводородов по объему. В работе даны также новые сведения относительно ответа ФИД по кислороду.

Determinarea gaz-cromatografică (GC) a hidrocarburilor $C_1—C_4$ (alcani, alchene, alchine), ca atare, nu creează probleme deosebite, ea fiind deja realizată și citată de foarte multe lucrări de specialitate. Această problemă se complică, însă, în cazul determinărilor la nivel de urme și cu atît mai mult cînd se impune determinarea lor din oxigenul lichid. O astfel de situație se întîlnește în controlul procesului de fabricare a oxigenului, cînd există posibilitatea acumulării de hidrocarburi, care pot conduce la explozii. Pericol de explozii prezintă hidrocarburile nesaturate: acetilena, etilena, propilena, uneori în concentrații în domeniul p.p.m. (exemplu acetilena, a cărei limită de periculozitate este cuprinsă între 0,06 și 0,6 p.p.m. [1].

Chim. VIORICA DEACONEASA, ICECHIM — București. Institutul de Energetică Chimică și Biochimică.
Chim. LUMINIȚA PATRON, ICECHIM—București. Centrul de Chimie Fizică.

Aceasta impune, desigur, găsirea unor metode de analiză de înaltă sensibilitate, dintre care cele GC sînt cele mai indicate. Pentru a realiza acest scop, în situația determinării lor din oxigenul lichid, metoda GC include tehnici speciale de preluare și introducere a probelor și de stabilire a condițiilor de lucru optime, avîndu-se în vedere cele două aspecte distincte: 1) necesitatea determinării numai a hidrocarburilor; și 2) necesitatea determinării oxigenului și a hidrocarburilor.

În literatura de specialitate există relativ puține lucrări care s-au ocupat de aceste aspecte. Astfel, K u l e y [2] a determinat hidrocarburile $C_1—C_4$ în aer și oxigenul lichid din instalația de separare a aerului, punînd în evidență hidrocarburi în concentrații de 0,07—0,004 p.p.m., folosind detectorul cu ionizare în flacără (FID). În cîteva lucrări S c h a e f e r [3—6] s-a ocupat mai mult de aspectul teoretic privind

răspunsul dat de FID pentru oxigen. În lucrarea [6] el atrage atenţia asupra selectării debitelor de gaz purtător şi de gaz carburant, precum şi a importanţei conţinutului în hidrocarburi al acestora. Prin selectarea condiţiilor de operare pentru FID se pot obţine răspunsuri lineare şi reproductibile, care pot oferi posibilitatea determinării cantitative a oxigenului. În literatura de specialitate consultată nu sînt publicaţii care să trateze simultan ambele aspecte menţionate.

Lucrarea descrie o metodă de mare sensibilitate de determinare cantitativă şi calitativă a hidrocarburilor C_1—C_4 din oxigenul lichid rezultat din instalaţia de fabricare a oxigenului, evidenţiindu-se aspectele mai delicate ale acestei probleme, şi anume:

1) stabilirea unei tehnici corecte de preluare a probei de oxigen lichid şi de introducere a probei de oxigen gazos în cromatograf;

2) realizarea condiţiilor optime de analiză calitativă;

3) determinarea cantitativă.

Experimentările calitative şi cantitative s-au efectuat mai întîi pe compuşi puri şi apoi pe două probe de oxigen lichid rezultat din instalaţia menţionată. În contextul realizării condiţiilor optime de analiză, s-a studiat semnalul dat de FID pentru oxigen, în funcţie de debitele de gaz purtător şi gaz carburant, pentru diferite cantităţi de oxigen luat în lucru. Aceste experimetări s-au efectuat pe coloană cu fază staţionară lichidă depusă pe suport solid. Determinările calitative şi cantitative s-au realizat prin două variante: 1) utilizînd coloană cu fază staţionară lichidă-squalan-depus pes uport solid-cromosorb P şi 2) coloană cu adsorbant solid-alumina. Aplicînd prima variantă, s-au pus în evidenţă hidrocarburi în domeniul de concentraţii 0,07—100 p.p.m. (vol), iar prin a doua variantă s-a putut micşora limita de detecţie la 0,02 p.p.m. (vol).

Partea experimentală

Aparatura

— Cromatograf Carlo Erba 2400 T dotat cu FID şi sistem automat de control al temperaturii.

— Coloanele: *A* cu lungimea (*L*) de 8 m, şi diametrul interior (*d.i.*) de 5 mm şi *B* cu $L = 2{,}75$ m şi *d.i.* = 5 mm, confecţionate din oţel inoxidabil, au fost utilizate pentru analiza hidrocarburilor eventual prezente în oxigenul lichid.

— Robinet cu şase căi la care s-a conexat o pipetă de gaze calibrată, confecţionată din oţel inoxidabil, necesare pentru introducerea probelor.

— Vas de diluţie exponenţială, cu un volum de 226 cm^3, prevăzut cu un agitator-paletă, care realizează omogenizarea amestecului gazos. Acest diluator a fost utilizat pentru efectuarea calibrărilor necesare determinărilor cantitative ale hidrocarburilor. Ca gaz diluant s-a folosit oxigen gazos, purificat de compuşii organici, eventual prezenţi, prin trecerea pe o coloană — *C* — de 4 m (L) şi 2 mm (*d.i*) cu sită moleculară. Puritatea oxigenului s-a testat GC, înainte şi după trecerea prin coloana cu sită moleculară pînă la dispariţia completă de pe cromatogramă a picurilor corespunzătoare hidrocarburilor uşoare prezente în oxigen.

— Recipient metalic (sau chiar din sticlă) utilizat la preluarea probelor de oxigen lichid.

— Seringă Hamilton de gaze cu un volum de 100 μl pentru calibrări.

Condiţiile experimentale optime (tabelul 1) au fost stabilite în urma unui studiu pe cele două coloane — *A* şi *B* — în sensul obţinerii separării complete a oxigenului de hidrocarburi şi a hidrocarburilor între ele şi făcînd posibilă determinarea lor cantitativă, asigurîndu-se, totodată, un timp rezonabil de analiză.

În acest context, s-a studiat şi răspunsul dat de FID pentru oxigen, în scopul de a realiza minimalizarea acestuia impusă de determinarea hidrocarburilor, pe de o parte, şi de a oferi informaţii cu privire la posibilitatea determinării oxigenului cu FID, pe de altă parte. Condiţiile de operare a detectorului pentru aceste aspecte sînt menţionate în tabelul 2.

Studiile pentru stabilirea condiţiilor de operare ale coloanelor şi detectorului s-au efectuat pe amestecuri sintetice menţionate în tabelul 3.

Pentru calibrarea necesară determinării cantitative a hidrocarburilor, s-a utilizat drept gaz diluant oxigen gazos, purificat prin coloana *C*. Probele de oxigen lichid provenind de la instalaţia de fabricare a oxigenului au fost preluate în recipientul metalic. Volumul de oxigen introdus, precum şi tipul de recipient folosit trebuie astfel alese încît să ofere posibi-

Tabelul 1

CONDIŢIILE EXPERIMENTALE OPTIME DE DETERMINARE A HIDROCARBURILOR C_1—C_4 DIN OXIGEN LICHID

Condiţii de lucru	Coloana *A*	Coloana *B*
Umplutura	30% Squalan/Cromosorb P (80—100 mesh)	Alumina (Carlo Erba) (40—100 mesh)
Temperatura şi timpul de condiţionare a coloanei	140°C, 24 h	300°C, 24 h
Temperatura de operare a coloanei	50°C — ptr. analiza C_1—C_4, în general, 25°C ptr. domenii sub 0,1 p.p.m.	7 min 30 s, la 60°C apoi programat, cu 15°C/min, pînă la 130°C.
Debitul gazului purtător	45 ml/min	40 ml/min
Debitul hidrogenului	20 ml/min	30 ml/min.
Debitul aerului	250 ml/min	300 ml/min
Debitul oxigenului în diluator	30 ml/min	—
Cantitatea probei de oxigen gazos provenit din evaporarea oxigenului lichid	6 ml	6 ml
Atenuare	X1X2	X1X2

Tabelul 2

CONDIȚII DE OPERARE PENTRU FID ÎN VEDEREA OBȚINERII RĂSPUNSULUI MINIM ȘI MAXIM AL OXIGENULUI

Condiții de operare pentru FID	Valoarea optimă pentru răspuns minim	Valoarea optimă pentru răspuns maxim
Debitul gazului purtător — azotul	45 ml/min	30 ml/min
Debitul hidrogenului	20 ml/min	60 ml/min
Debitul oxigenului gazos în diluator	30 ml/min	30 ml/min
Cantitatea probei introdusă în aparat	6 ml	3 ml

Tabelul 3

HIDROCARBURILE PURE STUDIATE

Coloana *A*	Coloana *B*
Metan	Metan
Etan	Etan
Etilenă	Etilenă
Acetilenă	Acetilenă
Propan	Propan
Propilenă	Propilenă
n-Butan	*n*-Butan
i-Butan	*i*-Butan
1,3-Butadienă	i-Butenă
	l-Butenă
	trans-Butenă
	cis-Butenă

litatea evaporării lui complete fără a se crea o supra-presiune prea mare, care ar împiedica evaporarea completă a oxigenului. În momentul în care s-a realizat evaporarea completă a oxigenului lichid, se introduce proba (de oxigen gazos, de data aceasta) în cromatograf, prin intermediul pipetei de gaze. Pentru a se asigura reproductibilitatea probelor și pentru ca semnificația rezultatelor să fie cea corectă, presiunea probei din pipetă s-a păstrat constantă, ceea ce a fost posibil prin montarea unui robinet cu ac fin în amonte de robinetul de introducere a probelor.

Discuții asupra rezultatelor

1. Preluarea corectă a probei de oxigen lichid în vederea analizei GC reprezintă primul aspect de foarte mare importanță pentru a obține rezultate corecte. Metoda descrisă la partea experimentală este considerată corespunzătoare. Pentru comparație, dacă s-ar folosi un balon de cauciuc pentru introducere a probelor, oxigenul gazos fiind trecut prin același robinet de introducere a probelor, se constată o creștere a impurităților — metan și acetilenă — găsite de autori (fig. 1). Aceasta se datorește faptului că oxigenul lichid se evaporă continuu, astfel că se poate îmbogăți în impurități. Modul de preluare a probei de oxigen lichid și de introducere a oxigenului gazos în cromatograf în vederea analizei impurităților organice este același, indiferent de coloana folosită.

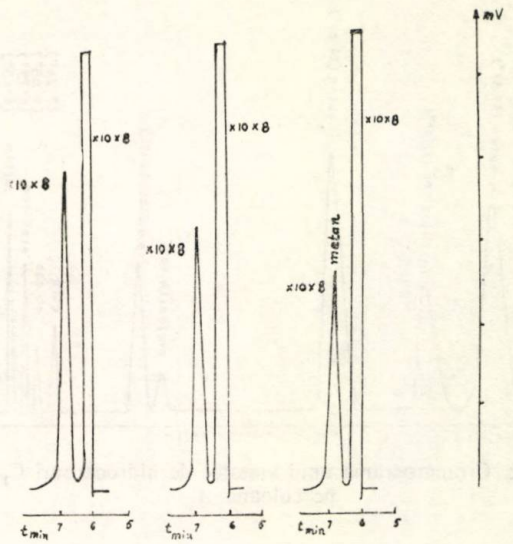


Fig. 1. Creșterea concentrației metanului în oxigenul lichid, prin volatilizarea oxigenului în timp.

2. Stabilirea condițiilor de determinare calitativă a hidrocarburilor C_1—C_4, eventual prezente în oxigenul lichid, s-a realizat pe compuși în stare pură, specificați în tabelul 3. În acest scop s-au folosit două variante: coloana cu fază staționară lichidă depusă pe suport solid (Coloana *A*); coloana cu adsorbant solid (coloana *B*). Prin ambele variante s-a urmărit să se obțină o pierdere minimă de fază staționară în condițiile analizei, pentru a se asigura un curent de fond cît mai redus și, implicit, un zgomot cît mai mic, deci o limită de detecție redusă. Pe de altă parte, s-a urmărit realizarea unei rezoluții cît mai bune, pentru un număr mare de hidrocarburi C_1—C_4. Coloana *A* poate fi operată la temperaturi apropiate de temperatura camerei, situație în care se obține un curent de fond mic, deci face posibilă atingerea unor limite de detecție reduse. Analizîndu-se amestecul de compuși puri, menționați în tabelul 3, pentru coloana *A*, în condițiile de lucru din tabelul 1, s-a obținut separarea ilustrată în figura 2. Limita de detecție realizată pe această coloană se va discuta ulterior, în cadrul determinărilor cantitative. Separarea mai avansată a alcanilor de alchene și alchine, în special, în cazul hidrocarburilor cu doi și trei atomi de carbon în moleculă, s-a obținut pe coloana *B*, care, așa cum se va arăta ulterior, realizează o limită de detecție mai coborîtă. Acest fapt este o consecință a curentului de fond scăzut, ceea ce constituie un mare avantaj al adsorbantului solid, față de faza lichidă depusă pe suport solid. Analizîndu-se amestecul de compuși puri menționați în tabelul 3, pentru coloana *B*, în condițiile de lucru din tabelul 1, s-a obținut separarea ilustrată în figura 3.

O deosebită importanță în cazul folosirii adsorbanților solizi o are condiționarea coloanei înainte de efectuarea propriu-zisă a analizei. De acest aspect depind în mare măsură timpii de retenție a compușilor. Se semnalează, de asemenea, că este posibil ca pe alt sort de alumină decît cea folosită în acest studiu să se modifice chiar și ordinea de eluție, nu

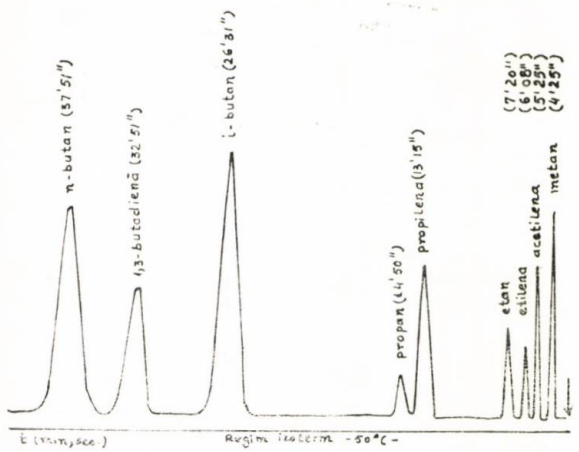


Fig. 2. Cromatograma unui amestec de hidrocarburi C_1—C_4 pe coloana *A*.

numai timpii de retenţie. De aceea, timpii de retenţie menţionaţi în figura 3 au numai valoare informativă.

Avînd stabilite condiţiile de lucru optime, s-au putut analiza cele două probe de oxigen lichid provenite din instalaţie de fabricare a oxigenului. Determinarea calitativă şi cantitativă a hidrocarburilor C_1—C_4— eventual prezente în oxigenul lichid devine dificil de realizat, datorită faptului că detectorul folosit —FID— dă semnal pentru oxigen.

La partea experimentală (tabelul 2) s-au menţionat condiţiile de operare pentru FID, în scopul obţinerii unui răspuns minim pentru oxigen, aspect ce facilitează determinarea hidrocarburilor, precum şi în scopul obţinerii unui răspuns maxim, aspect ce aduce informaţii cu privire la posibilitatea practică de determinare GC a oxigenului cu acest sistem de detecţie. Aceste condiţii s-au stabilit prin studii asupra influenţei parametrilor menţionaţi în tabelul 2. În figura 4 sînt reprezentate în detaliu formele răspunsului dat de FID, pentru diferite volume de oxigen (gazos) (0,5—6 cm^3) la diferite debite de gaz purtător (18—60 ml/min). Din figura 4 se observă că acest răspuns se înregistrează în ambele sensuri (pozitiv şi negativ), partea pozitivă suferind o creştere în raport cu creşterea debitului de gaz purtător (la debite relativ mici, de pînă la 40 ml/min). Creşterea ulterioară a acestuia produce o modificare mai puţin semnificativă a răspunsului dat de oxigen şi pare chiar să conducă la o diminuare a părţii pozitive a semnalului. Mărimea şi forma acestui răspuns depind marcant de cantitatea de oxigen gazos introdusă în cromatograf, şi anume, partea pozitivă creşte cu creşterea cantităţii de probă. În ceea ce priveşte influenţa debitului hidrogenului asupra răspunsului dat de FID pentru oxigen (fig. 5) s-a observat că creşterea lui duce la creşterea părţii pozitive a semnalului înregistrat. Această creştere tinde să atingă un palier la debite mari de hidrogen (peste 60 ml/min), palier ce se atinge cu atît mai repede, cu cît cantitatea de oxigen introdusă în cromatograf este mai mare (peste 6 ml). În ambele situaţii (fig. 4 şi 5) s-a constatat importanţa cantităţii de oxigen luată în lucru. Aceasta este în strînsă legătură cu debitul cu care această probă este introdusă în cromatograf. În figura 6 este ilustrată în detaliu această corelaţie.

Din cele trei reprezentări (fig. 4, 5 şi 6), se pot selecta condiţiile de operare (tabelul 2) a detectorului pentru cele două situaţii: răspuns minim al oxigenului în cazul necesităţii determinării hidrocarburilor eventual prezente în oxigen şi răspuns maxim în cazul necesităţii determinării oxigenului.

Comportamentul oxigenului în FID confirmă complexitatea proceselor care au loc în flacăra de hidrogen. La ora actuală, datorită informaţiilor existente, este încă greu de explicat mecanismele reacţiilor care se produc în flacără. Rezultatele experimentărilor din această lucrare confirmă şi aduc noi informaţii presupunerii făcute de Schafer [4—6], cu privire la modificarea curentului de fond al flăcării de hidrogen în prezenţa oxigenului, datorită reacţiilor acestuia cu produşii organici existenţi în flacără. Este cunoscut

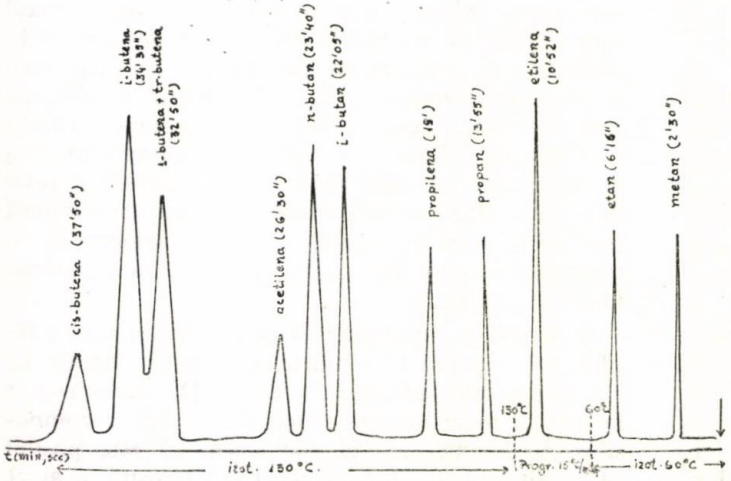


Fig. 3. Cromatograma unui amestec de hidrocarburi C_1—C_4 pe coloana *B*.

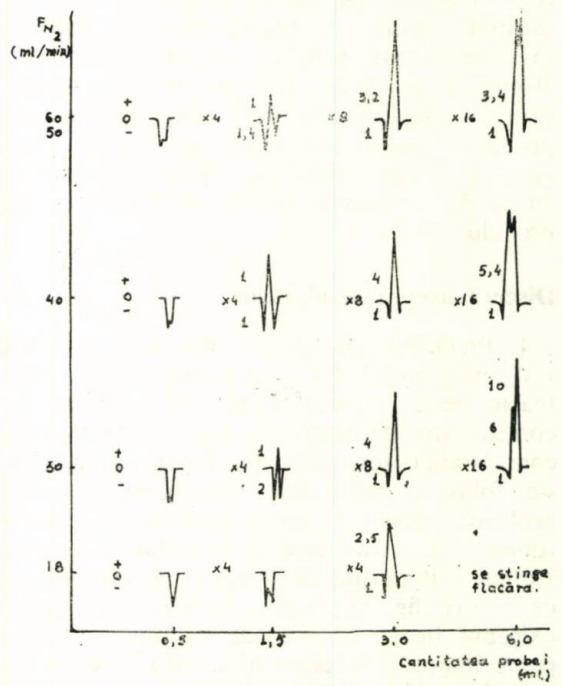


Fig. 4. Variaţia răspunsului dat de FID pentru oxigen, cu debitul gazului purtător, la diferite cantităţi de probă.

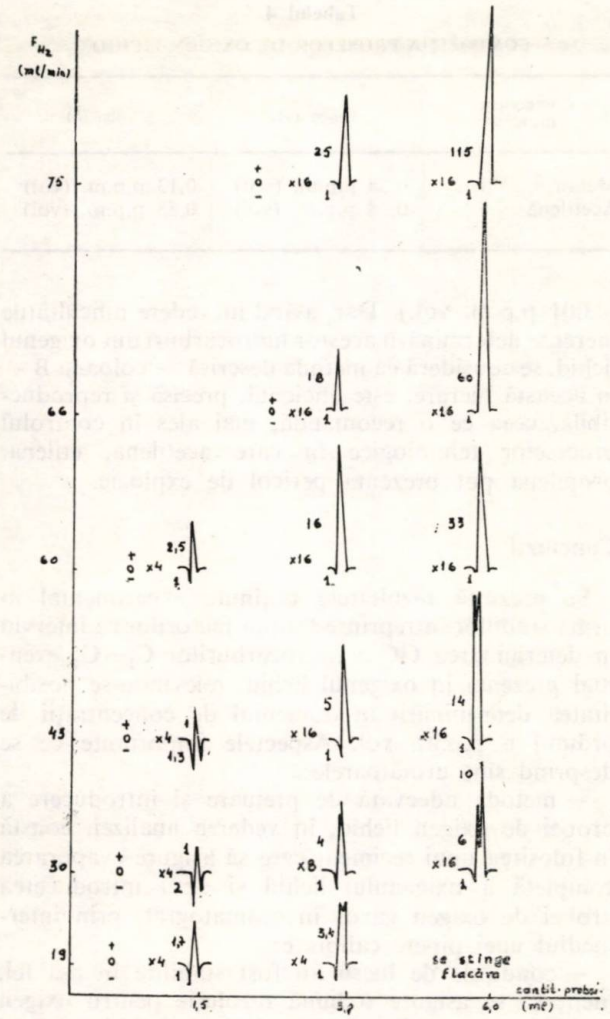


Fig. 5. Variația răspunsului dat de FID pentru oxigen, cu debitul hidrogenului, la diferite cantități de probă.

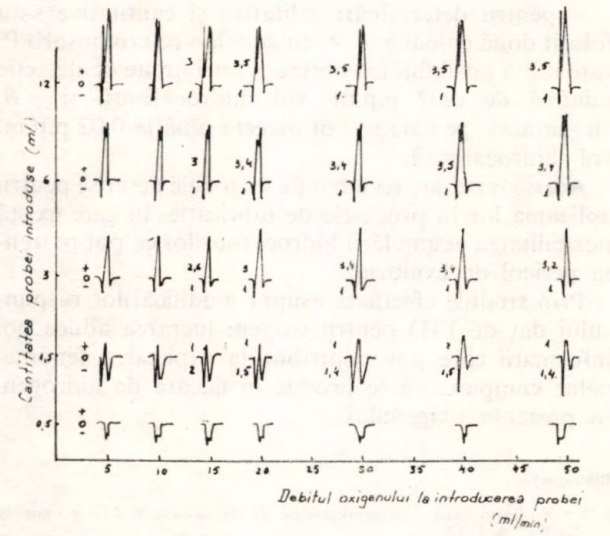


Fig. 6. Variația răspunsului dat de FID pentru oxigen, cu cantitatea de probă introdusă, la diferite debite de introducere a probelor.

faptul că utilizarea drept gaz purtător a azotului preamestecat cu oxigen, sau folosirea oxigenului în locul aerului produc o creștere a răspunsului dat de FID pentru compușii organici. Creșterea părții pozitive în funcție de creșterea debitului de gaz purtător, observată în această lucrare, studiată pe coloana *A*, poate fi explicată prin creșterea pierderilor de fază staționară, iar creșterea aceleiași părți în funcție de creșterea debitului de hidrogen se poate explica prin creșterea curentului de fond, fapt bine cunoscut experimental.

Revenind la analiza probelor de oxigen lichid menționate, prin folosirea condițiilor optime de operare ale coloanei *A* și ale detectorului, s-au putut pune în evidență hidrocarburile ce existau ca impurități. Astfel, din analiza a două probe de oxigen lichid s-a constatat că hidrocarburile prezente erau metanul și acetilena; celelalte hidrocarburi C_1-C_4 nu au fost puse în evidență; dacă ele existau în aceste probe, probabil că se aflau sub limita de detecție realizată pe această coloană (0,07 p.p.m. vol.).

3. Determinarea cantitativă a metanului și acetilenei prezente în oxigenul lichid s-a realizat prin metoda calibrării directe, foarte indicată în acest scop, indiferent de coloana utilizată. Pe coloana *A* s-au efectuat calibrări pentru cele două hidrocarburi: în domeniul de concentrații 0,13—171 p.p.m. vol. pentru metan și două domenii de concentrații, 0,13—2,35 p.p.m. și 0,07—169,5 p.p.m. vol., pentru acetilenă. În plus s-a calibrat și etilena în domeniul 0,07——169,5 p.p.m. vol., în eventualitatea că ar fi necesară determinarea ei. Limita de detecție 0,07 p.p.m. vol. pentru aceste hidrocarburi reprezintă limita minimă detectabilă în cazul folosirii coloanei *A*.

Calibrările s-au efectuat cu ajutorul vasului de diluție exponențială, descris la partea experimentală, iar ca gaz diluant s-a folosit oxigen gazos, purificat în modul descris la partea experimentală. Modalitatea practică de calibrare a fost cea utilizată în general la lucrul cu diluatorul exponențial, și anume, s-au introdus probe de hidrocarburi pure cu siringa, în diluatorul prin care trece gazul diluant. Concentrația componentului s-a calculat după relația [7]:

$$C_{comp} \cdot (t) = C^0_{comp} \cdot e^{-F_{dil} \cdot t/V_{dil}} \quad (1)$$

sau:

$$\log (C/C_0) = -F_{dil} \cdot t/2{,}303\ V_{dil} \quad (2)$$

în care:

$C_0 = V_{comp}/V_{dil}$ este concentrația inițială a componentului în diluator;
V_{comp} — volum de probă introdus inițial în diluator;
V_{dil} — volumul diluatorului;
$C_{comp}\ (t)$ — concentrația componentului în gazul purtător la ieșirea din diluator, la timpul t, măsurat din momentul injectării probei.
F_{dil} — debitul gazului diluant

Relația (2) sugerează un mod simplu de a calcula concentrația la un moment dat al analizei, și anume prin trasarea unei diagrame în coordonate: $\lg (C/C_0) = f(t)$. Pentru fiecare concentrație a componentului astfel calculată va corespunde o suprafață a vîrfului cromatografic înregistrat, astfel că se pot trasa diagrame $S = f(c)$ sau $\log S = f(\log C)$ pentru domenii largi de concentrații. Cu ajutorul acestor diagrame se poate calcula direct concentrația în p.p.m. (vol.)

a hidrocarburilor în probe necunoscute. Pentru a se mări precizia metodei de determinare cantitativă, trasarea diagramelor s-a realizat prin puncte stabilite prin metoda celor mai mici pătrate [8], aplicată în cazul de față pentru valorile suprafețelor și concentrațiilor găsite experimental.

Aplicînd aceste două metode de determinare calitativă și cantitativă la cele două probe de oxigen lichid provenind de la instalația de fabricare a oxigenului, s-au găsit compozițiile menționate în figura 7 și tabelul 4.

Astfel, se poate afirma că rezultatele experimentale discutate în această lucrare, pe hidrocarburi pure, precum și pe probe provenind dintr-un proces de fabricație, recomandă metoda (coloana *A*) pentru determinări de concentrații — în special pentru acetilenă și etilenă — în domeniul de pînă la 0,07 p.p.m. vol. Avîndu-se în vedere importanța determinării acetilenei, etilenei și propilenei, ca fiind gaze explozive, s-a căutat să se determine cantități mai mici din aceste hidrocarburi. Acest aspect a fost posibil să se realizeze pe coloana *B*. Aplicînd condițiile de lucru menționate în tabelul 2, pentru această coloană, s-au putut detecta și calcula fără dificultăți pînă la 0,02 p.p.m. vol. din fiecare hidrocarbură menționată. Desigur, această limită este cu aproape un ordin de mărime mai mare decît cea publicată de K u l e y [2]

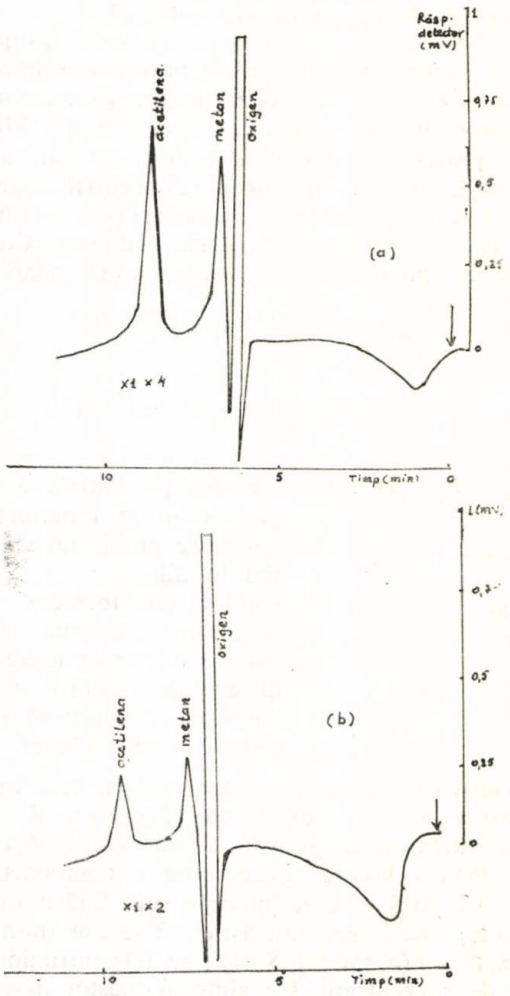


Fig. 7. Cromatogramele celor două probe de oxigen lichid.

Tabelul 4

COMPOZIȚIA PROBELOR DE OXIGEN LICHID

Componenți prezenți	Proba (*a*)	Proba (*b*)
Metan	0,58 p.p.m. (vol)	0,13 p.p.m. (vol)
Acetilenă	0,58 p.p.m. (vol)	0,58 p.p.m. (vol)

(0,001 p.p.m. vol.). Dar, avînd în vedere dificultățile inerente determinării acestor hidrocarburi din oxigenul lichid, se consideră că metoda descrisă — coloana B — în această lucrare, este eficientă, precisă și reproductibilă, ceea ce o recomandă, mai ales în controlul proceselor tehnologice în care acetilena, etilena, propilena pot prezenta pericol de explozie.

Concluzii

Se prezintă rezultatele obținute experimental în urma studiilor întreprinse asupra factorilor ce intervin în determinarea GC a hidrocarburilor C_1—C_4 eventual prezente în oxigenul lichid, relevîndu-se posibilitatea determinării în domeniul de concentrații de ordinul a p.p.m. vol. Aspectele importante ce se desprind sînt următoarele:

— metoda adecvată de preluare și introducere a probei de oxigen lichid, în vederea analizei, constă în folosirea unui recipient care să asigure evaporarea completă a oxigenului lichid și apoi introducerea probei de oxigen gazos în cromatograf, prin intermediul unei pipete calibrate;

— condițiile de lucru au fost stabilite în așa fel, încît, să se asigure o bună rezoluție pentru oxigen și hidrocarburi C_1—C_4 ca și pentru hidrocarburi între ele, dînd posibilitatea determinării lor cantitative, într-un timp rezonabil;

— pentru determinări calitative și cantitative s-au folosit două coloane — *A*, cu squalan pe cromosorb P, care oferă posibilitatea obținerii unei limite de detecție minimă de 0,07 p.p.m. vol. hidrocarbură și — *B*, cu alumină, pe care se pot detecta pînă la 0,02 p.p.m. vol. hidrocarbură.

Aceste rezultate recomandă metodele descrise pentru aplicarea lor în procesele de fabricație, în care există posibilitatea acumulării hidrocarburilor ce pot prezenta pericol de explozie.

Prin studiile efectuate asupra modificărilor răspunsului dat de FID pentru oxigen, lucrarea aduce noi informații care pot contribui la explicarea fenomenelor complexe ce se produc în flacăra de hidrogen, în prezența oxigenului.

Bibliografie

1. * * *, Carlo Erba „Determinazione di idrocarburi in Aria e ossigeno liquidi" A T 12.
2. KULEY, C. J. Anal. Chem. **35**, 1963, p. 1472.
3. SCHAEFER, B. A. Combust. Flame **14**, 1970, p. 217.
4. SCHAEFER, B. A. Anal. Chem. **42**, 1970, p. 448.
5. SCHAEFER, B. A. și DOUGLAS, D.M.J.: J. Chromat. Sci. **9**, 1971, p. 612.
6. SCHAEFER, B. A. J. Chromat. Sci. **10**, 1972, p. 110.
7. HACHENBERG, M. „Industrial Gas Chromatographi Treace Analysis" Heyden son LTD; London, New York, Rheine, 1973, p. 20.
8. RUMSINSKII, L. „Matematicescaia obrabotka Rezultatov ecsperimenta". Spravocinoe Rukovodstva Izd. Nauka, Moscova, 1971.

Intrat în redacție: 8.X.1987

VICTOR ELIU-CEAUȘESCU
CORNEL DRUGĂRIN

Determinarea indicilor de retenție prin interpolare cu ajutorul funcțiilor spline cu ajustare

C.Z.: 543.544.25:547.596.7

În lucrare se prezintă o metodă de interpolare cu funcții spline cu ajustare și un program în BASIC aplicat la determinarea indicilor de retenție gaz-cromatografică ale unor componente necunoscute, pe baza altora, cu indice cunoscut. Se ilustrează procedeul pe un amestec cu 21 de componente terpenoide analizate pe o coloană capilară gaz-cromatografică. Indicii obținuți nu diferă semnificativ de cei din literatură.

An interpolation method using adjustable splines and a BASIC programme is presented and applied to the determination of the gas chromatographic retention indexes of unknown compounds, based on known retention indexes. The method is illustrated with a mixture of 21 terpenoid compounds analysed with a capillary GC column. The indexes do not differ significantly from those in the technical literature.

В работе представлен метод интерполяции при помощи сплинных функций с юстированием и программа на языке БАЗИК, применённые при определении показателей ретенции неизвестных компонентов, на основе компонентов с известным показателем, в процессе газхроматографии. Способ иллюстрируется на примере анализа смеси 21 терпеноидного компонента на капиллярной газхроматографической колонке. Полученные показатели не отличаются значительно от приведённых в литературе.

Analiza gaz-cromatografică calitativă bazată pe compararea timpilor de retenție a fost completată în mod constructiv prin introducerea indicilor de retenție de către Kovats. Acestea se bazează pe observația generală că „într-o serie omologă, timpii de retenție cresc în ordine exponențială, dacă cromatograma se efectuează în condiții izoterme. Luînd, prin definiție, indicii de retenție ai alcanilor normali egali cu numărul de atomi de carbon ori o sută, pentru un compus oarecare se interpolează cu ecuația:

$$I = 100\ n + 100\left[\frac{\log \tau' - \log \tau'_n}{\log \tau'_{n+1} - \log \tau'_n}\right] \qquad (1)$$

în care:

- n este numărul de atomi de carbon în alcanul normal imediat anterior compusului;
- τ' — timpul de retenție ajustat al compusului caracterizat de indicele I;
- τ'_n — timpul de retenție ajustat al alcanului normal anterior;
- τ'_{n+1} — timpul de retenție ajustat al alcanului normal următor.

Această mărime elimină, în prima aproximație, o serie de parametri de care depinde timpul de retenție: lungimea coloanei, temperatura de lucru, debitul gazului purtător etc., rămînînd, ca principală determinantă, identitatea compusului și polaritatea fazei staționare.

Determinările de indici de retenție se pot efectua, după van den Dool [3], și în condiții de programare de temperatură. În acest caz, dependența $I(\tau)$ este într-o oarecare măsură liniară. Deoarece abaterile de la liniaritate pot fi pronunțate, se impune folosirea unor procedee de interpolare mai sofisticate, cum ar fi funcțiile spline.

Funcțiile spline, de obicei polinomiale, de grad minim 3, se definesc pentru un set de N „noduri" de coordonate (x_i, y_i) cu ajutorul următoarelor relații:

$$\sigma_{(x)} = a_0 + a_1 x + \sum_{i=1}^{N} a_i (x - x_i)^3_+ \qquad (2)$$

în care:

$$(x - x_i)^3_+ = \begin{cases} 0 \text{ pentru } x < x_i \\ (x - x_i)^3 \text{ pentru } x > x_i \end{cases} \qquad (3)$$

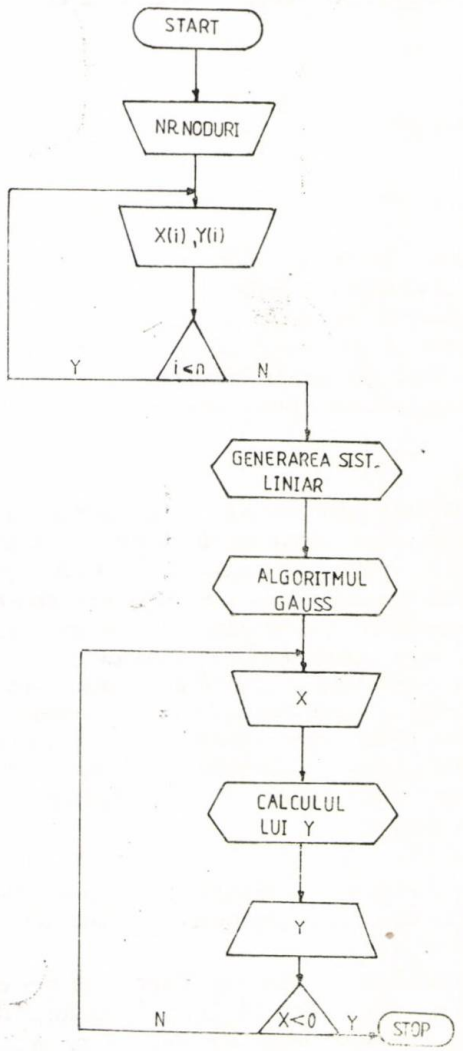
Astfel, funcția splină de ordinul trei cu N noduri depinde de $N+2$ parametrii care se definesc pe baza unor condiții de continuitate a derivatelor de ordinul 1 și 2 ale funcției spline.

Dacă, însă, se are în vedere faptul că nodurile au fost obținute prin măsurări experimentale și sînt

Dr. ing. VICTOR ELIU-CEAUȘESCU și prof. dr. ing. CORNEL DRUGĂRIN, Universitatea din Timișoara. Facultatea de Științe Economice.

Schema 1

SCHEMA LOGICĂ A PROGRAMULUI



Schema 2.

PROGRAMUL "IK"

```
10 REM FUNCŢII SPLINE CU AJUSTARE PENTRU
   INTERPOLARE ÎNTRE DATE EXPERIMENTALE,
   DETERMINAREA INDICILOR KOVATS
30 INPUT „NR. DE NODURI N =“; N
40 IF N > 60 THEN GOTO 30
42 PRINT „DATELE DE INTERPOLAT”
44 LET N1 = N + 2
45 DIMB (N1, N1); DIM C(N1): DIM W (N1): DIM
   X(N1): DIM Y(N1)
50 FOR I = 1 TO N
60 INPUT „X=”; X(I); „Y=”; Y(I)
70 PRINT X(I), Y(I).
80 NEXTI
90 INPUT „VALOAREA LUI RHO=”, RHO
92 IF RHO < O THEN STOP
93 REM GENERAREA SISTEMULUI LINEAR
95 FOR J = 1 TO N
100 LET B(J,1) = 1:LET B(J,2) = X(J):LET W(J) = Y(J)
105 FOR I = 1 TO N
109 LET U = X(J) − X(I): IF U < 0 THEN LET U = 0
110 LET B(J,I + 2) = U*U*U
115 NEXT I
120 LET B(J,J + 2) = 1/RHO: LET B(N + 1, J + 2) =
    X(J): LET B(N + 2, J + 2) = 1
125 NEXT J
130 LET B(N + 1,1) = 0: LET B(N + 2,1) = 0 LET
    B(N + 1,2) = 0: LET B(N + 2,2) = 0: LET W(N + 1)
    =0: LET W(N + 2) = 0
135 GOSUB 5000
140 PRINT „PENTRU FOLOSIREA FUNCŢIE DE IN-
    TERPOLARE INTRODUCEŢI UN X; DACA X = 0
    SE REIA CU ALT RHO”
150 INPUT XI
160 IF XI = 0 THEN GOTO 90: LET Y1 = C(1) +
    + C(2)*XI
200 FOR I = 1 TO N
203 LET U = XI − X(I)
204 IF U ≤ 0 THEN GOTO 206
205 LET YI = YI + C(I + 2)*U*U*U
206 NEXT I
210 PRINT TAB 2; XI; TAB 12; YI
220 GOTO 150
5000 REM SUBPROGRAM GAUSS REZOLVA SISTEME
     LINIARE
5120 LET N2 = N + 2: LET N21 = N − 1
5130 LET EI = 0
5150 FOR I = 1 TO N21
5160 LET BI = ABS B(I, I)
5170 LET L = 1: LET I1 = I + 1
5180 FOR J = I1 TO N2
5190 IF ABS B(J, 1) ≤ BI THEN GOTO 5220
5200 LET NI = ABS B(J, I): LET L = J
5220 NEXT J
5230 IF BI = O THEN GOTO 5540
5240 IF L = I THEN GOTO 5330
5250 FOR J = 1 TO N2
5260 LET HI = B(L, J): LET B(L,J) = B(I, J): LET
     B(I, J) = HI
5270 NEXT J
5300 LET HI = W(L): LET W(L) = W(I): LET W(I) =HI
5330 FOR J = I1 TO N2
5340 IF B(J, I) = 0 THEN GOTO 5400
5350 LET TI = B(J, I)/B(I, I)
5360 FOR K = I1 TO N2
8370 LET B(J, K) = B(J, K) − TI*B(I, K)
5380 NEXT K
5390 LET W(J) = W(J) − TI*W(I)
5400 NEXT J
5410 NEXT I
5420 IFB (N2, N2) = 0 THEN GOTO 5540
5430 LET C(N2) = W(N2)/B(N2, N2)
5450 FOR I = N21 TO 1 STEP −1
5160 LET S6 = 0
5470 FOR J = I + 1 TO N2
5480 LET S6 = S6 + B(I, J)*C(J)
8190 NEXT J
5500 LET C(I) = (W(I) − S6)/B(I, I)
5510 NEXT I
5520 RETURN
5540 LET EI = 1: PRINT „SISTEM FĂRĂ SOLUŢII”
5550 RETURN
```

afectate de erori, se pot defini funcţii spline cu ajustare [1]. Acestea se obţin din condiţii de minim al funcţionalei:

$$\int_{x_i}^{x_n} [f''(x)]^2\, dx + \rho \sum_{i=1}^{N} [f(x_i) - y_i]^2 \qquad (4)$$

Tabelul 1

INDICI DE RETENȚIE OBȚINUȚI PRIN METODA PROPUSĂ

Nr. crt.	Compusul	X, min	Y, indice	$\rho = 0{,}1$	$\rho = 0{,}2$	$\rho = 0{,}5$	$\rho = 1$	$\rho = 2$	$\rho = 5$	$\rho = 100$
1	α-pinen	8,48	942	945	745	945	944	944	943	947
2	Camphen	8,99*	954	955	955	955	955	955	954	954
3	Sabinen	10,00*	976	973	973	973	974	974	975	976
4	β-pinen	10,22	981	977	977	977	977,5	978	978	979
5	Mircen	10,87*	986	989	989	988,5	988	988	987,5	986
6	α-felandren	11,59*	1 002	1 002	1 002	1 002	1 006,6	1 001	1 001	1 000
7	Δ^3-caren	12,03	1 010	1 010,5	1 010,5	1 010	1 010	1 010	1 010	1 010,6
8	α-terpinen	12,27*	1 015	1 015	1 015	1 015	1 015	1 015	1 015	1 015
9	Limonen	12,95	1 030	1 028	1 028	1 028,4	1 028,6	1 028,7	1 028,8	1 028,2
10	γ-terpinen	14,47*	1 057	1 056	1 056	1 057	1 057	1 057	1 057	1 057
11	Linalool	16,57*	1 092	1 093	1 092,5	1 092,3	1 092	1 092	1 092	1 092
12	Citronelul	19,37*	1 140	1 140	1 140	1 140	1 140	1 140	1 140	1 140
13	Metilcavicol	24,00	1 182	1 182	1 182	1 182	1 183	1 184	1 184	1 185
14	Citronelul	24,05	1 215	1 216	1 216	1 216	1 216	1 216,6	1 216,6	1 216,8
15	Nerol	24,13*	1 218	1 217	1 217	1 217	1 217,5	1 218	1 218	1 218
16	Geraniol	25,54	1 243	1 242	1 242	1 241	1 241	1 240	1 240	1 240
17	Acetat de linalil	25,88*	1 246	1 249	1 248,5	1 248	1 247	1 247	1 246	1 246
18	Acetat de hornil	27,27*	1 279	1 278	1 278	1 278	1 278	1 278,5	1 279	1 279
19	Eugenol	30,55*	1 351	1 350	1 350	1 350,5	1 351	1 351	1 351	1 351
20	β-cariofilen	34,81	1 428	1 436	1 436	1 436	1 436	1 436	1 436	1 436
21	Izoeugenol	34,93*	1 438	1 438	1 438	1 438	1 438	1 438	1 438	1 438

în care ρ stabilește o pondere între primul termen, datorat netezimii, și cel de al doilea termen, datorat abaterii pătratice în noduri.

Condițiile de minim furnizează [1] următoarele N relații de calcul liniare în coeficienții $a_0, a_1, a_i, i = 1, N$:

$$\sigma(x_i) \; -\frac{1}{\rho} a_i = y_i \qquad i = 1, \ldots, N \tag{5}$$

iar următoarele două relații suplimentare, necesare pentru definirea celor $N+2$ parametri, definesc funcția splină numită „naturală":

$$\sum_{i=1}^{N} a_i \; x_i^k = 0 \quad k = 0{,}1 \tag{6}$$

Prin rezolvarea acestui sistem liniar, se obțin cei $N+2$ coeficienți a_0, a_1, a_i, $i = 1$, N, care definesc funcția splină cu ajustare sub forma (2). Aceasta se folosește la calculul valorilor interpolate. Trebuie remarcat faptul că funcțiile spline au proprietăți de convergență bune, net superioare interpolărilor polinomiale ordinare.

Folosirea funcțiilor spline de interpolare presupune un volum de calcul apreciabil, însă ușor de efectuat cu un microcalculator. Programul scris în limbaj BASIC are structura din schema bloc în schema 1 și instrucțiunile din listingul din schema 2.

Necesarul de memorie este legat de numărul de noduri: la o memorie de 48 K se pot trata pînă la 60 de noduri, ceea ce depășește cu mult cerințele obișnuite. Timpii de calcul sînt de ordinul a 2—5 min pentru 10—20 de noduri care sînt practic întîlnite. Odată funcția splină calculată, interpolarea are loc într-o fracțiune de secundă.

Programul s-a implementat pe un calculator TIMS și a fost testat pe datele obținute de la analiza unui amestec de 21 de compuși cunoscuți, supuși analizei GC de înaltă rezoluție, pe o coloană capilară OV 101.

Timpii de retenție, indicii conform literaturii [2], și cei obținuți prin metoda propusă sînt redați în tabelul 1. Calculele s-au efectuat pentru diverse valori ale ponderii ρ. Considerîndu-se „noduri" datele referitoare la componentele marcate cu * (în număr de 13), s-au calculat atît indicii de retenție ai acestora cît și ai celor 8 compuși rămași, prin metoda propusă.

Prin compararea cu indicii din literatură, se constată că abaterile nu depășesc (cu excepția compusului 19) valoarea de 3—4, fiind în mod uzual subunitare. Se constată, de asemenea, că se obțin valori calculate mai bune pentru $\rho = 0{,}1$, cînd ponderea netezimii este mai mare.

Bibliografie

1. MICULA, G., „Funcții spline și aplicații" Ed. Tehnică, București, 1978, p. 72
2. JENNINGS, W. și SHIBAMOTO, T., „Qualitative Analysis of Flavor and Fragrances by CCGC", Academic Press, New York, 1984.
3. DOOL, VAN DEN, „Standardization of GC Analysis of Essential Oils" Groningen, 1974.

Intrat în redacție: 7.IV.1987

SIMION JITIAN

Studiul elipsometric al acoperirilor protectoare de polimeri pe metale

C.Z.: 678.06:669.14

Sînt prezentate rezultatele obținute în urma studiului elipsometric al interfeței dintre pelicule de polimetilmetacrilat (PMMA) cu grosimi de ordinul a 10^3 Å și substraturi metalice de cupru și oțel OLC-45. Pentru interpretarea măsurătorilor experimentale s-a propus un model de interfață, considerată ca strat de tranziție dintre metal și polimer. Sînt discutate, de asemenea, transformări posibile ale interfeței sau ale peliculei de polimer, care pot avea loc în timp.

The results of the ellipsometric study of the interface between polymethylmetacrylate films (PMMA) with a thickness of 10^3 Å and copper and OLC-45 steel underlayers are presented. A model of interface considered as a transition layer between metal and polymer is given for the interpretation of the experimental measurements. The possible modifications of the interface or of the polymer film wich may occur in time are also discussed.

Представлены результаты, полученные при изучении методом эллипсометрии поверхности раздела между полиметилметакрилатными (ПММА) пленками толщины порядка 10^3 Å и металлическим субстратом из меди или стали OLC-45. Для интерпретации экспериментальных замеров предложена модель поверхности раздела, рассматриваемая как переходный слой между металлом и полимером. Обсуждаются также возможные изменения поверхности раздела или полимерной пленки, которые могут протекать во времени.

Una dintre principalele mijloace de împiedicare a coroziunii metalelor, folosite în prezent, constă în protejarea metalelor cu pelicule de polimeri.

Elipsometria este una dintre cele mai sensibile metode nedistructive de analiză „in situ" a peliculelor protectoare de polimeri depuse pe metale. Urmărirea variației în timp a mărimilor elipsometrice măsurate permite elucidarea unor fenomene legate de permeabilitatea peliculelor de polimeri față de agenții corosivi și producerea coroziunii la interfața metal — polimer.

Peliculele protectoare de polimeri depuse pe metale pot fi analizate ușor prin metode optice, mai ales dacă polimerul este transparent într-un anumit domeniu optic. În această situație, radiația cu care este investigată proba poate pătrunde pînă la interfața metal — polimer, obținîndu-se astfel informații despre interfață.

Studiul elipsometric al acoperirilor protectoare de polimeri depuse pe metale s-a realizat pe baza unui model ce implică existența unei interfețe considerată ca strat de tranziție între metal și polimer. În figura 1 este prezentată interfața metal — polimer, iar în figura 2, modelul schematic pentru interpretarea măsurătorilor elipsometrice.

Dr. chim. SIMION JITIAN, Institutul de Subingineri — Hunedoara.

Grosimea stratului de tranziție depinde de prelucrarea suprafeței metalice înaintea depunerii filmului de polimer. Prezența unor eventuale impurități sau filme superficiale de oxizi care nu au fost îndepărtate în timpul operației de curățire a suprafeței metalice influențează, de asemenea, grosimea stratului de tranziție. Deoarece peliculele de polimeri s-au depus pe suprafețele metalice proaspăt lustruite la interval de cîteva minute, filmele de oxizi metalici formate au grosimi mici. Dacă polimerul este depus pe metal după un timp mai îndelungat de la lustruirea metalului, filmul de oxid format prezintă o grosime comparabilă cu rugozitatea suprafeței metalice. Analiza sistemului metal — polimer trebuie să se facă în acest caz pe baza unui model multistrat, a cărui structură

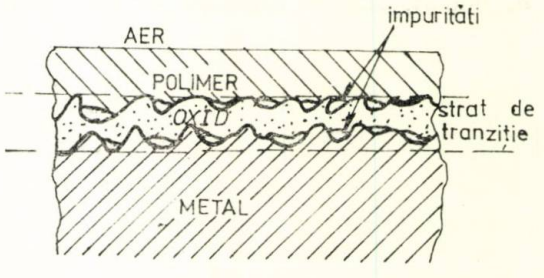


Fig. 1. Aspectul interfeței metal-polimer.

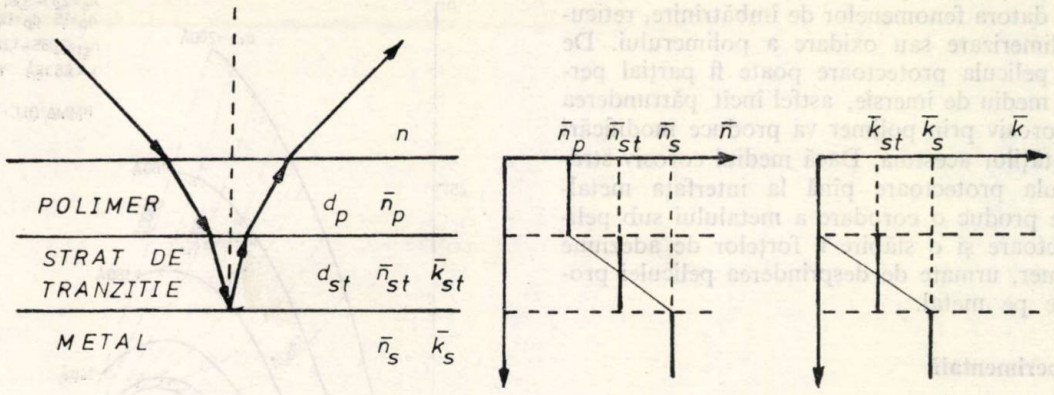


Fig. 2. Modelul interfeței metal-polimer ca strat de tranziție între metal și polimer.

ar putea fi, de exemplu: metal/film de oxid/strat de tranziție/polimer/aer. Studiul elipsometric al unui astfel de sistem este foarte complicat și necesită cunoașterea unor parametri suplimentari referitori la oxidul metalic, polimer sau stratul de tranziție. Acești parametri trebuie determinați separat prin alte metode.

Cunoscîndu-se proprietățile optice ale metalului și ale polimerului în contact cu metalul, este posibilă analizarea optică a interfeței metal — polimer. Indicii de refracție $\bar{n}$ și coeficienții de absorbție $\varkappa$ ai mediilor depind de proprietățile electrice și magnetice ale acestora [1]. Dacă se admite că aceste proprietăți variază continuu la interfața metal — polimer, se poate considera că atît indicele de refracție, cît și coeficientul de absorbție ale stratului de tranziție au valori intermediare celor corespunzătoare mediilor aflate în contact.

Dacă indicele de refracție complex al substratului metalic este:

$$\tilde{n}_s = \bar{n}_s (1 - i\,\varkappa_s) = \bar{n}_s - i\,\bar{k}_s \qquad (1)$$

iar cel al peliculei de polimer este:

$$\tilde{n}_p = \bar{n}_p (1 - i\varkappa_p) = \bar{n}_p - i\,\bar{k}_p \qquad (2)$$

atunci, conform presupunerilor făcute, se poate considera indicele de refracție și coeficientul de absorbție ale stratului de tranziție ca fiind medii aritmetice ale valorilor corespunzătoare celor două medii aflate în contact. Indicele de refracție complex al stratului de tranziție va fi:

$$\tilde{n}_{st} = \frac{\bar{n}_s + \bar{n}_p}{2}\left(1 - i\,\frac{\varkappa_s + \varkappa_p}{2}\right) = \bar{n}_{st}(1 - i\,\varkappa_{st}) = \bar{n}_{st} - i\,\bar{k}_{st} \qquad (3)$$

În aceste relații constantele optice $\bar{n}$ și $\bar{k}$ reprezintă indicii de refracție, respectiv de absorbție ai lui Drude, corespunzători celor trei medii: substrat, polimer și strat de tranziție (interfață).

Peliculele subțiri de poli metacrilat de metil (PMMA) depuse pe metale pot fi considerate cu suficientă precizie ca fiind transparente în domeniul vizibil. În acest caz, $\bar{k}_p = 0$, astfel încît indicele de absorbție $\bar{k}_{st}$ al stratului de tranziție este exprimat de relația:

$$\bar{k}_{st} = \bar{n}_{st}\,\frac{\varkappa_s}{2} \qquad (4)$$

Elipsometria este una dintre metodele care permit determinarea constantelor optice $\bar{n}$ și $\bar{k}$ ale mediilor și grosimilor d ale straturilor analizate pe baza mărimilor elipsometrice măsurate Δ și ψ. Teoria instrumentului și modul de obținere a constantelor optice sau a grosimilor straturilor analizate sînt prezentate amănunțit în numeroase lucrări [1÷6].

Pentru modelul considerat, ecuația fundamentală a elipsometriei este de forma:

$$\mathrm{tg}\,\psi_{exp}(i\Delta) = f(\lambda, n_0, \varphi_0, \bar{n}_s, \bar{k}_s, \bar{n}_p, \bar{n}_{st}, \bar{k}_{st}, d_p, d_{st}) \qquad (5)$$

în care s-au notat:

- n_0 — indicele de refracție al mediului de incidență;
- φ_0 — unghiul de incidență al radiației pe sistemul metal — polimer;
- λ — lungimea de undă a radiației incidente;
- $\bar{n}_p$ — indicele de refracție al peliculei de polimer (presupusă transparentă);
- $\bar{n}_s$ și $\bar{k}_s$ — constantele optice ale substratului metalic;
- $\bar{n}_{st}$ și $\bar{k}_{st}$ — constantele optice ale stratului de tranziție;
- d_{st} și d_p — grosimile stratului de tranziție respectiv ale peliculei de polimer.

Dacă se cunosc constantele optice ale metalului $\bar{n}_s$ și $\bar{k}_s$ (dintr-o măsurătoare elipsometrică efectuată pentru metalul neacoperit cu polimer) și indicele de refracție al peliculei de polimer $\bar{n}_p$ (ca fiind egal cu cel al polimerului în strat masiv), se pot obține și constantele optice ale stratului de tranziție $\bar{n}_{st}$ și $\bar{k}_{st}$ pe baza relațiilor (3) și (4). Astfel, în ecuația fundamentală a elipsometriei rămîn două necunoscute: d_p — grosimea peliculei de polimer și d_{st} — grosimea stratului de tranziție, care pot fi obținute dintr-o singură măsurătoare elipsometrică $(\Delta, \psi)_{exp}$.

În cazul în care metalele protejate cu pelicule de polimeri se află într-un mediu corosiv, măsurătorile elipsometrice pot fi utilizate în studiul evoluției interfeței metal-polimer în două moduri. Ele pot da informații cu privire la modificarea în timp a grosimii stratului de tranziție sau pot indica modificări ale grosimilor sau constantelor optice ale peliculelor protectoare. Deoarece în timp pot să se producă atît modificări ale proprietăților interfeței, cît și ale polimerului, este foarte dificil să se separe cele două

fenomene. Modificările proprietăţilor peliculei de polimer se pot datora fenomenelor de îmbătrînire, reticulare, depolimerizare sau oxidare a polimerului. De asemenea, pelicula protectoare poate fi parţial permeabilă la mediu de imersie, astfel încît pătrunderea mediului corosiv prin polimer va produce modificări ale proprietăţilor acestuia. Dacă mediul corosiv străbate pelicula protectoare pînă la interfaţa metal-polimer, se produc o corodare a metalului sub pelicula protectoare şi o slăbire a forţelor de adeziune metal-polimer, urmate de desprinderea peliculei protectoare de pe metal.

Partea experimentală

Probele metalice de cupru şi oţel OLC-45 pe care s-au depus peliculele de polimeri au fost decupate din bucăţi masive de metal la dimensiunile $45 \times 22 \times 5$ (mm), apoi au fost şlefuite cu hîrtie abrazivă pînă la granulaţia M14. Suprafeţele studiate au fost lustruite după această operaţie cu pulbere de alumină metalografică în suspensie. Probele au fost în continuare spălate cu apă şi cu alcool etilic absolut.

Pentru determinarea constantelor optice ale metalelor au fost efectuate măsurători elipsometrice ale probelor metalice imediat după lustruirea proaspătă. Intervalul de timp dintre momentul lustruirii şi momentul terminării măsurătorii elipsometrice a fost mai mic de 15 minute, astfel încît suprafaţa metalică poate fi considerată cu suficientă precizie cu fiind lipsită de filme de oxizi [7].

Pelicula de polimetacrilat de metil (PMMA) s-a depus pe fiecare probă imediat după măsurarea elipsometrică a substratului metalic, pentru a nu se forma filme de oxizi pe metal. Polimerul s-a depus din soluţii 1% în triclormetan în timpul centrifugării probelor metalice la turaţii de 2 000 rot./min, în condiţii asemănătoare cu cele utilizate de alţi autori [8, 9].

Măsurătorile elipsometrice ale suprafeţelor metalice proaspăt lustruite şi ale celor acoperite cu pelicule protectoare de PMMA au fost efectuate cu un elipsometru fotoelectric IFTAR — Bucureşti, în montaj PCSA, utilizîndu-se radiaţia cu lungimea de undă 5625 Å la unghiurile de incidenţă de 60 şi 70°.

Toate calculele au fost executate la calculatorul electronic FELIX C-254 pe baza programului de calcul elaborat de McCrackin în limbaj Fortran IV [10].

Rezultate şi discuţii

Măsurătorile elipsometrice efectuate asupra probelor metalice acoperite cu pelicule protectoare au fost utilizate pentru determinarea grosimilor peliculei de polimer şi a interfeţei, considerată ca strat de tranziţie între metal şi polimer.

Deoarece rezolvarea ecuaţiei fundamentale a elipsometriei pentru modelul considerat este destul de dificilă chiar cu ajutorul calculatorului electronic, a fost adoptată o metodă grafică pentru obţinerea grosimilor stratului de tranziţie şi a peliculei de polimer. Pentru un sistem metal—polimer de constante optice ($\bar{n}_s$, $\bar{k}_s$ şi respectiv $\bar{n}_p$) cunoscute, se trasează

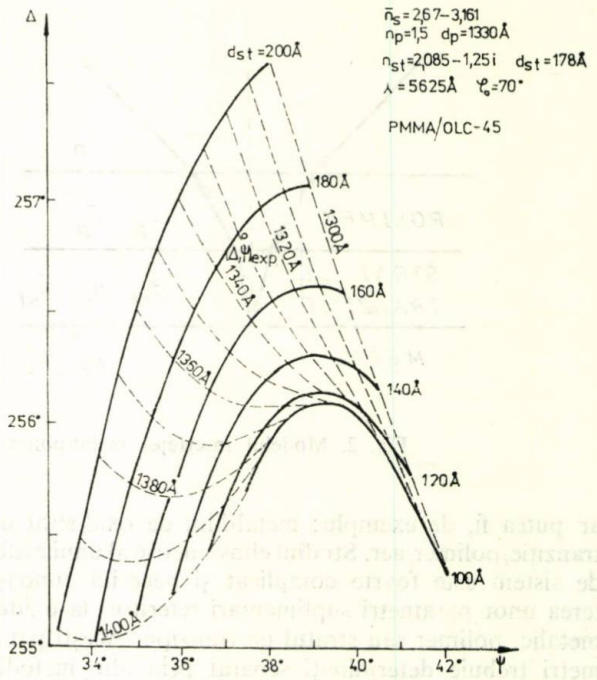


Fig. 3. Familia de curbe $\Delta = f(\psi)$ pentru diferite grosimi ale stratului de tranziţie dintre PMMA şi oţel OLC. 45.

familia de curbe teoretice $\Delta = f(\psi)$ pentru diferite grosimi ale peliculei de polimer şi ale stratului de tranziţie. În figura 3 este prezentată, pentru exemplificare, o astfel de familie de curbe pentru sistemul PMMA-oţel OLC-45. Calcularea valorilor teoretice ale mărimilor elipsometrice Δ şi ψ cu ajutorul cărora s-a trasat familia de curbe $\Delta = f(\psi)$ s-a realizat cu ajutorul instrucţiunilor FILM şi CTABLE în programul de calcul elaborat de McCrackin [10].

Indicele de refracţie al PMMA s-a considerat ca fiind $\bar{n}_p = 1{,}5$, iar indicii de refracţie complecşi ai metalelor au fost obţinuţi în fiecare caz din măsurători elipsometrice anterioare efectuate pentru suprafeţe metalice proaspăt lustruite.

În tabelul 1 sînt prezentate constantele optice ale peliculelor de polimer, ale substraturilor metalice şi ale straturilor de tranziţie.

Din curbele trasate, pe baza valorilor experimentale $(\Delta, \psi)_{exp.}$, măsurate pentru fiecare sistem metal—polimer în parte, au fost obţinute valorile grosimilor peliculelor de polimeri şi ale straturilor de tranziţie dintre substrat şi polimer. Aceste valori sînt prezentate, de asemenea, în tabelul 1.

Determinarea elipsometrică a grosimii interfeţei metal — polimer s-a realizat pentru fiecare probă în parte, la două unghiuri de incidenţă diferite. Grosimile peliculelor de polimeri de pe probele analizate sînt considerate valorile medii de 733 Å pentru PMMA depus pe cupru şi de 1340 Å pentru PMMA depus pe oţel OLC-45. Se constată, de asemenea, din datele prezentate în acest tabel că, indiferent de grosimea peliculei de polimer, grosimea stratului de

Tabelul 1

VALORILE CONSTANTELOR OPTICE ŞI A GROSIMII STRATULUI DE TRANZIŢIE DINTRE PMMA ŞI METALE DETERMINATE ELIPSOMETRIC

Substrat					Pelicula de polimer					Stratul de tranziţie		
Metal	Δ, grd.	ψ, grd.	$\bar{n}_s$	$\bar{k}_s$	φ grd.	Δ grd.	ψ grd.	$\bar{n}_p$	d_p, Å	$\bar{n}_{st}$	$\bar{k}_{st}$	d_{st}, Å
Cupru	124,28	32,59	1,36	2,17	60	136,21	59,11	1,5	737	1,43	1,14	140
					70	91,45	66,26		729			181
Oţel OLC-45	147,15	33,18	2,67	3,16	60	219,47	36,50		1350	2,08	1,25	130
					70	256,84	37,42		1330			178

Tabelul 2

MODIFICĂRILE GROSIMILOR ŞI CONSTANTELOR OPTICE ALE PELICULELOR DE PMMA DEPUSE PE METALE DUPĂ IRADIEREA ACESTORA CU RADIAŢII UV

Substrat			Pelicula de PMMA				
Metalul	$\bar{n}_s$	$\bar{k}_s$	Δ, grd.	ψ, grd.	d_p, grd	$\bar{n}_p$	Observaţii asupra probei
Oţel OLC-45	2,67	3,16	224,76	40,66	1380	1,49	neiradiată
			224,9	40,76	1372	1,49	iradiată 20 min de la distanţa de 15 cm
			224,79	41,28	1355	1,50	iradiată 20 min de la distanţa de 5 cm
Cupru	1,36	2,18	210,46	45,30	1135	1,48	neiradiată
			193,64	53,31	979	1,50	iradiată 3 h de la distanţa de 5 cm

tranziţie este de ordinul a 150—200 Å. Această valoare este în acord cu rugozităţile suprafeţelor metalice analizate [7].

Modificarea în timp a grosimii stratului de tranziţie astfel determinată poate fi utilizată pentru caracterizarea evoluţiei proceselor de coroziune a metalelor sub pelicula protectoare.

Pentru a se observa dacă se produc modificări ale proprietăţilor peliculelor de polimeri, sesizabile măsurătorii elipsometrice, au fost iradiate cu radiaţii UV de la o sursă de 100 W probe metalice pe care au fost depuse pelicule de PMMA. Au fost efectuate măsurători elipsometrice ale sistemului metal — polimer înainte şi după iradiere. Rezultatele obţinute sînt prezentate în tabelul 2.

Din analiza rezultatelor prezentate în acest tabel rezultă că iradierea peliculei protectoare produce modificări sesizabile ale mărimilor elipsometrice, ca urmare a transformărilor din masa polimerului. Scăderea grosimii peliculei protectoare se poate datora unor procese de depolimerizare sau de reticulare. Aceleaşi fenomene pot fi răspunzătoare de creşterea indicelui de refracţie a polimerului.

Modificările structurale ale polimerului din pelicula protectoare sînt confirmate de spectrele în IR de reflexie înregistrate pentru aceste probe [7].

Concluzii

Studiul elipsometric al peliculelor protectoare de polimeri depuse pe metale permite urmărirea procesului de coroziune a metalelor sub pelicula protectoare. Evoluţia stării interfeţei metal — polimer poate fi caracterizată prin grosimea stratului de tranziţie metal — polimer determinată elipsometric pe baza modelului propus.

Deoarece în timp pot avea loc transformări atît ale interfeţei, cît şi ale peliculei protectoare, măsurătorile elipsometrice pot fi completate prin înregistrarea spectrelor de reflexie în IR pentru sistemul metal — peliculă protectoare.

Bibliografie

1. MOISIL, D. şi MOISIL, G., „Teoria şi practica elipsometriei", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1973.
2. AZZAM, R. M. A. şi BASHARA, N. M., „Ellipsometry and Polarized Light", North Holand Publishing Company, Amsterdam, 1977.
3. ARCHER, R. J., „Manual on ellipsometry", Gaertner Sci. Corp., Chicago, 1968.
4. McCRACKIN, F. L., PASSAGLIA, E., STROMBERG, R. şi STEINBERG, L., J. Res. N.B.S. — A., Physics and Chemistry, 67 A, 1963, p. 363.
5. GARTNER, M. şi VASS, M., Rev. Chim., (Bucureşti) 36, 1985, p. 635.
6. JITIAN, S. şi CHIFU, E., Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem., 31, nr. 2, 1986, p. 69.
7. JITIAN, S., Teză de doctorat, Universitatea din Cluj-Napoca, 1987.
8. RABOLT, J. F., JURICH, M. şi SWALEN, J. D., Appl. Spectrosc., 39, 1985, p. 269.
9. SAUCY, D. A., SIMKO, D. J. şi LINTON, R. W., Anal. Chem., 57, 1985, p. 871.
10. McCRACKIN F. L., „A Fortran Program for Analysis of Ellipsometer Measurements", Natl. Bur. Std., Technical Note 479, Washington, 1969.

Intrat în redacţie: 16.X.1987

GHEORGHE DAN PASAT

Încărcarea hidrodinamică a amenajărilor interioare

II. Starea de tensiuni din şicanele radiale

C.Z.: 532.5:66.02

Pe baza unui model al curgerii fluidului în zona adiacentă amenajărilor interioare de tipul şicanelor [1] a fost posibilă determinarea rezistenţei hidrodinamice a acestora. În lucrare, se prezintă modalităţi de determinare a stării de tensiune din şicanele plasate radial, prin asimilarea lor ca plăcii plane subţiri, realizate din materiale omogene şi izotrope. Se consideră că deformaţiile plăcii sînt mici în comparaţie cu dimensiunile ei. Prin utilizarea mărimilor adimensionale, a fost posibilă realizarea unor programe de calcul, ce au permis determinarea stării de tensiune din şicane.

Strating from a model of fluid flow in the adjacent area to the inner arrangements of baffle type [1], the hydrodynamic resistance of the baffles has been determined. The paper presents the means of determining the state of stress in radial baffles by their assimilation as thin flat plates made of homogeneous and isotropic materials. The deformations of the plates are small as compared to their dimensions. By the application of the non-dimensional parameters, calculation programmes have been drawn up for the calculation of the state of stress in the baffles.

На основе модели течения жидкости в зонах, прилегающих к внутренним устройствам типа перегородок [1] оказалось возможным определение гидродинамического сопротивления этих перегородок. В работе представлены способы определения состояния напряжения в радиально расположенных перегородках путём их ассимилирования с тонкими плоскими пластинками, изготовленными из гомогенных и изотропных материалов. Принимают, что деформации пластинок невелики по сравнению с их размерами. За счёт использования безразмерных величин оказалось возможным осуществление программ расчётов, которые позволили определить состояние напряжения в перегородках.

Utilizarea pe scară largă a reactoarelor chimice şi biochimice prevăzute cu dispozitive mecanice de amestecare s-a impus, în decursul timpului, ca una din posibilităţile de intensificare a proceselor de transfer de moment, de substanţă, sau termic [1].

În scopul ridicării eficacităţii procesului de amestecare, există tendinţa folosirii amestecătoarelor rapide de tipul turbinei standard şi, implicit, a amenajărilor interioare cu rolul de distrugere sau limitare a vîrtejului central, dintre care şicanele radiale au o largă aplicabilitate.

Pe baza teoriei lui Helmholtz aplicată pentru estimarea rezistenţei hidrodinamice a obstacolelor plasate într-un curent, s-a determinat [1] rezistenţa hidrodinamică a şicanelor plasate radial:

$$R_s = \frac{A^2 \cdot a^2 \cdot \rho \cdot \xi}{24} (2 - m)(1 - m)^{0,5} \left(\frac{1}{r_E^2} - \frac{1}{r_2^2} \right) \quad (1)$$

Obs: Nota I a apărut în Rev. Chim. **38**, nr. 11, 1987, p. 1030.

Dr. ing. GHEORGHE DAN PASAT, Institutul Politehnic—Bucureşti. Facultatea de Mecanică.

Modalităţi de rezemare şi încărcare

Determinarea stării de tensiuni din şicanele plasate radial este posibilă prin adoptarea unui model matematic care să reflecte situaţia reală de încărcare a şicanelor radiale.

În continuare, se prezintă trei modalităţi de încărcare a şicanelor radiale, modalităţi ce rezultă din analiza unor situaţii constructive reale (reactoare aflate în funcţiune la Întreprinderea Biosinteza — Calafat, Întreprinderea de Antibiotice — Iaşi şi Întreprinderea Policolor — Bucureşti etc.) şi a unor monografii privind proiectarea reactoarelor prevăzute cu dispozitive mecanice de amestecare [2—6].

Cazul I (fig. 1, *a*) este cel al şicanelor sudate pe corpul recipientului pe toată lungimea laturii şicanei apropiate de peretele vasului (partea cilindrică a reactorului) şi încărcată cu o sarcină concentrată echivalentă R_s, aplicată în centrul de presiune P. Ca urmare, rezemarea corespunde unei încastrări a

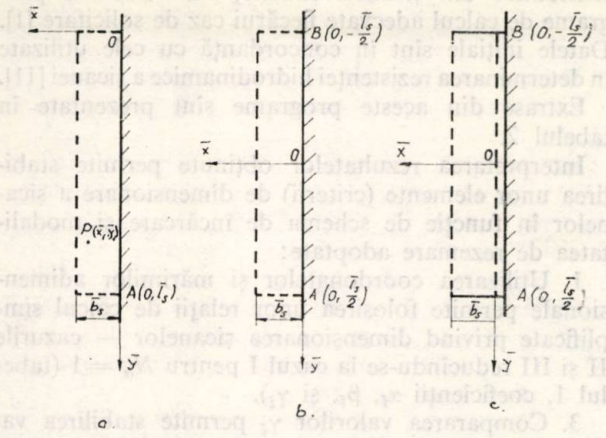


Fig. 1. Modalităţi de rezemare şi încărcare a şicanelor radiale.
a — şicană rezemată simplu fără elemente de rigidizare; *b* — şicană rezemată simplu cu elemente de rigidizare de tip „*J*", „*L*", „*U*"*c* — şicană' rezemată simplu profilată.

laturii sudate, restul laturilor fiind libere, săgeata corespunzătoare fiind [7]:

$$\overline{W}_1 = \frac{R_s \cdot R}{8D^* \cdot \pi} \left\{ 2\bar{x}\bar{x}_1 - \frac{1}{2}\left[(\bar{x} - \bar{x}_1)^2 + (\bar{y} - \bar{y}_1)^2\right] \cdot \right.$$
$$\left. \cdot 1n \frac{(\bar{x} + \bar{x}_1)^2 + (\bar{y} - \bar{y}_1)^2}{(\bar{x} - \bar{x}_1)^2 + (\bar{y} - \bar{y}_1)^2} \right\} \quad (2)$$

În această lucrare, se folosesc coordonate şi dimensiuni adimensionale, obţinute prin raportarea la raze R:

$$\bar{x} = \frac{x}{R}; \quad \bar{y} = \frac{y}{R}; \quad \bar{z} = \frac{z}{R}; \quad \bar{x}_1 = \frac{x_1}{R};$$

$$\bar{y}_1 = \frac{y_1}{R}; \quad \bar{b}_s = \frac{b_s}{R}; \quad \bar{l}_s = \frac{l_s}{R}; \quad \bar{h}_s = \frac{h_s}{R};$$

$$\overline{W}_i = \frac{W_i}{R}$$

Acest mod de încărcare şi rezemare a şicanei corespunde reactoarelor prevăzute cu un singur amestecător de tip turbină, reactoare a căror diametru nu depăşeşte 2 000 mm şi în care sînt amestecate fluide ale căror proprietăţi nu sînt influenţate de eventualele depuneri de substanţă din spatele şicanelor.

Cazul II (fig. 1, *b*) întîlnit frecvent atunci cînd sînt utilizate mai multe amestecătoare de tip turbină ($N_a \geqslant 3$) şi cînd se poate considera că încărcarea şicanei este uniformă, întrucît jeturile de fluid sînt distribuite practic uniform pe întreaga lungime a şicanei. Sarcina uniformă q, care încarcă şicana, se determină prin utilizarea ecuaţiei lui Bernoulli, fiind cunoscut cîmpul de viteze:

$$q = \frac{R_s}{l_s \cdot b_s} \quad (3)$$

Modalitatea de rezemare este similară cazului I, săgeata corespunzătoare fiind [8]:

$$\overline{W}_2 = \frac{N_s \cdot R_s}{D^*} \cdot R \cdot \frac{\bar{b}_s^3}{\bar{l}_s} \left[\frac{1}{24}\left(\frac{\bar{x}}{\bar{b}_s}\right)^4 - \frac{1}{6}\left(\frac{\bar{x}}{\bar{b}_s}\right)^3 + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{4}\left(\frac{\bar{x}}{\bar{b}_s}\right)^* + \sum_{n=1}^{k} C_n \frac{\bar{x}}{n,\bar{b}_s} \cdot sh \frac{n \cdot \bar{x}}{10\,\bar{b}_s} \cdot \cos \frac{n \cdot \bar{y}}{10\,\bar{b}_s} \right] \quad (4)$$

relaţie în care coeficienţii C_n se determină pe baza condiţiilor la limită.

Cazul III (fig. 1, *a*) utilizat în cazul reactoarelor cu diametre mari ($D > 2\,000$ mm) şi mai multe amestecătoare cînd este recomandată evitarea zonelor de stagnare din spatele şicanei. Din punctul de vedere al încărcării şi rezemării, şicana este simplu rezemată pe laturile de lăţime b_s (şicana este asamblată cu şuruburi de elementele de rezamre a căror rigiditate este mult mai mare decît a şicanei — fig. 2) şi liberă pe celelalte. Săgeata corespunzătoare este:

$$\overline{W}_3 = \frac{N_a \cdot R_s}{D^*} \cdot R \cdot \frac{\bar{l}_s^3}{\bar{b}_s} \sum_{n=1,3,5...}^{\infty} \left[\left(\frac{4}{\pi^5 n^5} + \right. \right.$$
$$\left. + A_n \cdot ch \frac{n \cdot \bar{\pi} \cdot \bar{x}}{\bar{l}_s} + B_n \frac{n \cdot \bar{\pi} \cdot \bar{x}}{\bar{l}_s} sh \frac{n \cdot \bar{\pi} \cdot \bar{x}}{\bar{l}_s} \right) \cdot$$
$$\left. \cdot \sin \frac{n\,\pi}{\bar{l}_s} \left(\frac{\bar{l}_s}{2} - \bar{y} \right) \right] \quad (5)$$

relaţie în care:

$$A_n = \frac{4}{n^5 \pi^5} \cdot$$
$$\cdot \frac{\nu(1+\nu)\, sh \frac{n \cdot \bar{\pi} \cdot \bar{b}_s}{2 \cdot \bar{l}_s} - \nu(1-\nu) \cdot \frac{n \cdot \bar{\pi} \cdot \bar{b}_s}{2 \cdot \bar{l}_s} \cdot ch \frac{n \cdot \pi \cdot b_s}{2 \cdot \bar{l}_s}}{(3+\nu)(1-\nu) sh \frac{n \cdot \pi \cdot \bar{b}_s}{2 \cdot \bar{l}_s} \cdot ch \frac{n \cdot \pi \cdot \bar{b}_s}{2 \cdot \bar{l}_s} - (1-\nu)^2 \cdot \frac{n \cdot \pi \cdot \bar{b}_s}{2 \cdot \bar{l}_s}}$$

$$B_n = \frac{4}{n^5 \cdot \pi^5} \cdot$$
$$\cdot \frac{\nu(1-\nu) sh \frac{n \cdot \pi \cdot \bar{b}_s}{2 \cdot \bar{l}_s}}{(3+\nu)(1-\nu) \cdot sh \frac{n \cdot \pi \cdot \bar{b}_s}{2 \cdot \bar{l}_s} \cdot ch \frac{n \cdot \pi \cdot \bar{b}_s}{2 \cdot \bar{l}_s} - (1-\nu)^2 \cdot \frac{n \cdot \pi \cdot \bar{b}_s}{2 \cdot \bar{l}_s}} \quad (6)$$

Dimensiunile şicanelor plasate radial sînt determinate din condiţiile de similitudine geometrică avute în vedere de proiectant, atunci cînd se determină parametrii principali ai dispozitivului mecanic de amestecare. În general, se recomandă:

$\frac{b_s}{D} = \frac{1}{10} \cdots \frac{1}{12}$ şi $\frac{l_s}{b_s} = 7{,}5 - 8$, în condiţiile în care raportul $\frac{H}{D} = 1$.

Starea de tensiuni din şicane

Din punctul de vedere al teoriei elasticităţii, şicana dreptunghiulară poate fi considerată placă plană subţire, realizată din material omogen şi izotrop, iar deformaţiile şicanei $\overline{w}_i$, mici în comparaţie cu dimensiunile ei.

Determinarea stării de tensiune caracterizată prin tensiunile σ_x, σ_y, τ_{xy}, este posibilă dacă, în funcţie de tipul încărcării şi modul de rezemare, se determină deformaţia plăcii w_i.*

* Indicele $i = 1, 2, 3$ se referă la cazurile precizate la punctul 2.

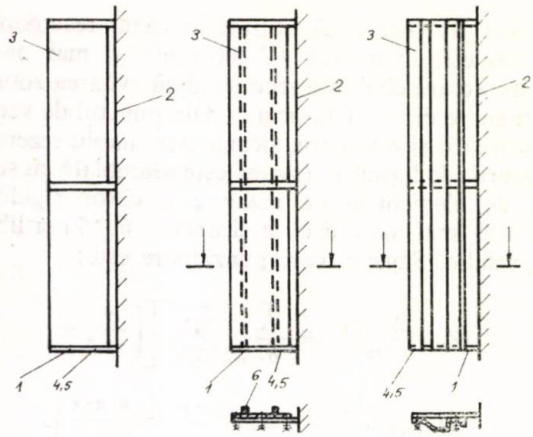


Fig. 2. Soluții constructive de rigidizare a șicanelor plasate în curent:

a — șicană rezemată simplu fără elemente de rigidizare;
b — șicană rezemată simplu cu elemente de rigidizare de tip „I", „L", „U";
c — șicană rezemată simplu profilată.
1 — element de susținere; *2* — corp reactor; *3* — element șicană; *4—5* — elemente de asamblare; *6* — element de rigidizare.

Aplicarea teoriei plăcilor plane subțiri [10], în condițiile fiecărui caz menționat anterior, permite determinarea momentelor $\overline{M}_{x,i}$, $\overline{M}_{y,i}$, $\overline{M}_{xy}$ și tensiunilor $\bar{\sigma}_{x,i}$, $\bar{\tau}_{y,i}$, $\bar{\tau}_{xy,i}$ prezentate în tabelul 1, în expresii adimensionale.

Pentru determinarea deformațiilor, momentelor și tensiunilor din șicanele radiale, s-au elaborat programe de calcul adecvate fiecărui caz de solicitare [1]. Datele inițiale sînt în concordanță cu cele utilizate în determinarea rezistenței hidrodinamice a șicanei [11].

Extrase din aceste programe sînt prezentate în tabelul 2.

Interpretarea rezultatelor obținute permite stabilirea unor elemente (criterii) de dimensionare a șicanelor în funcție de schema de încărcare și modalitatea de rezemare adoptate:

1. Utilizarea coordonatelor și mărimilor adimensionale permite folosirea unor relații de calcul simplificate privind dimensionarea șicanelor — cazurile II și III reducîndu-se la cazul I pentru $N_a = 1$ (tabelul 1, coeficienții α_i, β_i, și γ_i).

3. Compararea valorilor γ_i permite stabilirea variantei optime de încărcare-rezemare din punctul de vedere al solicitărilor, respectiv cazul II, care permite o încărcare uniformă a șicanei. Se observă că valorile tensiunilor în cazul III sînt de aproximativ 3 ori mai mari decît valorile corespunzătoare cazului I și de aproximativ 14 ori mai mari decît cele corespunzătoare cazului II.

Aceste rezultate confirmă cele afirmate [11] cu privire la dificultățile de ordin constructiv ale plasării în curent a șicanelor. Datorită săgeții mari a șicanei, în acest caz (III), este posibilă apariția de vibrații în timpul funcționării, mai ales în condițiile formării

Tabelul 1

VALORILE α_i, β_i, și γ_i PENTRU CAZURILE DE SOLICITARE–ÎNCĂRCARE PREZENTATE

	Cazul I	Cazul II	Cazul III	Observații
Deformația	$\alpha_1 = \dfrac{\overline{W}_1}{R_s \cdot R} \cdot D^*$	$\alpha_2 = \dfrac{\overline{W}_2}{N_a \cdot R_s \cdot R} \cdot D^*$	$\alpha_3 = \dfrac{\overline{W}_3}{N_a \cdot R_s \cdot R} \cdot D^*$	
Momente	$\overline{M}_{x,i} = -\dfrac{D^*}{R_s R} \cdot \left(\dfrac{\partial^2 \overline{W}_i}{\partial \bar{x}^2} + \nu \dfrac{\partial^2 \overline{W}_i}{\partial \bar{y}^2} \right)$ $\overline{M}_{y,i} = -\dfrac{D^*}{R_s R} \cdot \left(\dfrac{\partial^2 \overline{W}_i}{\partial \bar{y}^2} + \nu \dfrac{\partial^2 \overline{W}_i}{\partial \bar{x}^2} \right)$ $\overline{M}_{xy,i} = -\dfrac{D^*}{R_s R} \cdot (1 - \nu) \dfrac{\partial^2 \overline{W}_i}{\partial \bar{x} \partial \bar{y}}$			$\overline{M}_{x,i} = \dfrac{M_{x,i}}{R_s}$ $\overline{M}_{y,i} = \dfrac{M_{y,i}}{R_s}$ $\overline{M}_{xy,i} = \dfrac{M_{xy,i}}{R_s}$
	$B_{x,1} = \overline{M}_{x,1}$ $\beta_{y,1} = \overline{M}_{y,1}$ $\beta_{xy,1} = \overline{M}_{xy,1}$	$\beta_{x,2} = \overline{M}_{x,2}/N_a$ $\beta_{y,2} = \overline{M}_{y,2}/N_a$ $\beta_{xy,2} = \overline{M}_{xy,2}/N_a$	$\beta_{x,3} = \overline{M}_{x,3}/N_a$ $\beta_{y,3} = \overline{M}_{y,3}/N_a$ $\beta_{xy,3} = \overline{M}_{xy,3}/Na$	
Tensiuni	$\bar{\sigma}_{x,i} = \dfrac{12 \bar{z} \overline{M}_{x,i}}{\bar{h}_s^3}$;	$\bar{\sigma}_{y,i} = \dfrac{12 \bar{z} \overline{M}_{y,i}}{\bar{h}_s^3}$;	$\bar{\tau}_{xy,i} = -\dfrac{12 \bar{z} \overline{M}_{xy,i}}{\bar{h}_s^3}$	$\bar{\sigma}_{x,i} = \tau_{x,i} \dfrac{R^2}{R_s}$
	$\gamma_{x,1} = \bar{\sigma}_{x,1} \cdot \bar{h}_s^3$ $\gamma_{y,1} = \bar{\sigma}_{y,1} \cdot \bar{h}_s^3$ $\gamma_{xy,1} = \bar{\tau}_{xy,1i} \cdot \bar{h}_s^3$	$\gamma_{x,2} = \bar{\sigma}_{x,2} \cdot \bar{h}_s^3 / Na$ $\gamma_{y,2} = \sigma_{y,2} \cdot \bar{h}_s^3 / Na$ $\gamma_{xy,2} = \tau_{xy,2} \cdot \bar{h}_s^3 / Na$	$\gamma_{x,3} = \bar{\sigma}_{x,3} \cdot \bar{h}_s^3 / Na$ $\gamma_{y,3} = \bar{\sigma}_{y,3} \cdot \bar{h}_s^3 / Na$ $\gamma_{xy,3} = \bar{\tau}_{xy,3} \bar{h}_s^3 / Na$	$\bar{\sigma}_{y,i} = \sigma_{y,i} \dfrac{R^2}{R_s}$ $\tau_{xy,i} = \tau_{xy,i} \dfrac{R^2}{R_s}$

Tabelul 2

DEFORMAȚIILE, MOMENTELE ȘI TENSIUNILE DIN ȘICANELE RADIALE

CAZUL I DE SOLICITARE

$\bar{x}$ \ $\bar{y}$	α_1	$\beta_{x,1}$	$\beta_{y,1}1$	$\beta_{xy,1}$	$\gamma_{x,1}$	$\gamma_{y,1}$	$\gamma_{xy,1}$
			1,5				
0	0	−0,1018	−0,03054	0	−0,6108	−0,18324	0
0,1	0,2588	−0,0502	−0,0603	+0,0215	−0,3012	−0,3614	+0,129
0,2	0,7389	−0,0001	−0,0461	+0,00889	+0,0006	−0,2766	+0,05334
			1,275				
0	0	−0,3183	−0,0954	0	−1,9098	−0,5724	0
0,1	0,6735	+0,0072	+0,0789	0	+0,0432	+0,4734	0
0,2	1,4552	−0,0755	+0,0721	0	−0,453	+0,4366	0
			0				
0	0	−0,0046	−0,0014	0	−0,0276	−0,0084	0
0,1	0,0226	−0,0240	−0,0124	−0,00048	−0,144	−0,0744	−0,0028
0,2	0,00047	−0,0021	−0,0081	−0,00089	−0,0126	−0,0489	−0,0053

CAZUL II DE SOLICITARE

$\bar{x}$ \ $\bar{y}$	α_2	$\beta_{x,2}$	$\beta_{y,2}$	$\beta_{xy,2}$	$\gamma_{x,2}$	$\gamma_{y,2}$	$\gamma_{xy,2}$
			±0,75				
0	0	−0,0667	−0,02	$\pm 148{,}1 \cdot 10^{-7}$	−0,4	−0,12	$\pm 8{,}88 \cdot 10^{-5}$
0,1	−0,00752	−0,0167	–	$\pm 14{,}6 \cdot 10^{-7}$	−0,1	–	$\pm 1{,}87 \cdot 10^{-5}$
0,2	−0,016	0	–	$\pm 25{,}3 \cdot 10^{-5}$	0	–	$\pm 1{,}51 \cdot 10^{-5}$
			0				
0	0	−0,0667	−0,02	0	−0,4	−0,12	0
0,1	−0,00752	−0,0167	−0,00526	0	−0,1	−0,0316	0
0,2	−0,016	0	−0,000413	0	0	−0,00248	0

CAZUL III DE SOLICITARE

$\bar{x}$ \ $\bar{y}$	α_3	$\beta_{x,3}$	$\beta_{y,3}$	$\beta_{xy,3}$	$\gamma_{x,3}$	$\gamma_{y,3}$	$\gamma_{xy,3}$
			±0,75				
0	0	0	0	0	0	0	0
0,1	0	0	0	0	0	0	0
0,2	0	0	0	0	0	0	0
			0				
0	0,147	0,2817	0,939	0	1,69	5,634	0
0,1	0,147	0,2817	0,939	0	1,69	5,634	0
0,2	0,147	0,2817	0,939	0	1,69	5,634	0

vîrtejurilor von Karman în spatele şicanei, ca urmare a curgerii prin fanta dintre şicană şi peretele vasului, cînd o astfel de fantă există.

3. Datele obţinute în cazul I indică faptul că, la valori $\bar{y} > 2\bar{x}$, săgeţile, momentele şi tensiunile corespunzătoare sînt neglijabile în raport cu cele din intervalul $0 \leqslant \bar{y} \leqslant 2\bar{x}$. Aceste date sînt în concordanţă cu cele afirmate de Timoshenko-Krieger [10] şi Nash [7]. De asemenea, se observă că solicitarea este maximă în dreptul amestecătorului ($\bar{y} = 1{,}275$ — corespunde axei $\bar{z} = 0$ adoptată în modelarea curgerii induse de turbină [1, 12]).

4. Rezultatele analitice obţinute în cazul II arată că, din punctul de vedere al amplitudinii, solicitările pe direcţia O_x sînt de aproximativ 2,5—3 ori mai mari decît cele de pe direcţia O_y. De asemenea, se observă variaţia independentă a săgeţii, momentului şi tensiunilor pe axa O_x, în raport cu axa O_y, ceea ce permite, în condiţiile neglijării tensiunilor $\bar{\sigma}_y$ şi τ_{xy}, dimensionarea şicanei ca o grindă încastrată de lungime egală cu lăţimea şicanei şi încărcată cu aceeaşi sarcină uniform distribuită.

5. Rezultatele obţinute în cazul III sînt deosebit de interesante dacă se are în vedere neglijarea coeficienţilor A_n şi B_n (ec. 6), pentru $\bar{l}_s/\bar{b}_s > 4$ (în cazul studiat $\bar{l}_s/\bar{b}_s = 7{,}5$), placa plană (şicana) deformîndu-se simetric în raport cu axa O_y.

La aceleaşi concluzii privind placa plană, ajung şi Timoshenko-Krieger [10], Jamillo [9] şi Bezuhov [13].

În acest caz, se recomandă considerarea şicanei ca o grindă simplu rezemată de lungime $\bar{l}_s$ solicitată de o sarcină uniform distribuită, q.

Concluzii

În toate cazurile studiate, a rezultat că $\bar{\tau}_{xy} \ll (\bar{\sigma}_x, \bar{\sigma}_y)$ drept pentru care τ_{xy} se recomandă a se neglija. Pentru dimensionarea şicanei se pot utiliza teoriile III şi V de rezistenţă, pe baza cărora se determină tensiunea echivalentă, scrisă în expresii adimensionale:

$$\bar{\sigma}_{ech,\ III} = \bar{\sigma}_x - \bar{\sigma}_y \tag{7}$$

şi:

$$\bar{\sigma}_{ech,\ IV} = \left(\bar{\sigma}_x^2 + \bar{\sigma}_y^2 - \bar{\sigma}_x\bar{\sigma}_y\right)^{1/2} \tag{8}$$

Modalitatea de verificare a rezultatelor analitice, pe baza unor programe adecvate, pe standuri experimentale special realizate se va studia în partea a III-a a acestei lucrări.

Notaţii

A	— parametru al curgerii [1], m²/s
a	— raza sursei [1], m
A_n, B_n, C_n	— coeficienţi
b_s	— lăţimea şicanei, m
D	— diametrul vasului, m
D^*	— rigiditatea de încovoiere a plăcii, Nm
E	— modul de elasticitate, N/m²
h_s	— grosimea şicanei, m
H	— înălţimea lichidului în reactor, m
l_s	— lungimea şicanei, m
m	— parametru de sensibilitate
M_x, M_y, M_{xy}	— momente de încovoiere, Nm
N_a	— numărul de amestecătoare
r_E, r_2	— raze definite de lăţimea şicanei [11], m
R	— raza vasului, m
R_s	— rezistenţa hidrodinamică a şicanei, N
x, y, z	— axele sistemelor de coordonate, m
x_1, y_1	— coordonatele centrului de presiune P (fig. 1, *a*), m
α_i, β_i, γ_i	— deformaţiile, momentele şi tensiunile specifice
ξ	— coeficient de rezistenţă hidrodinamică a obstacolului
ρ —	— densitatea fluidului, kg/m³
ν	— coeficientul Poisson
σ_x, σ_y, $\tau_{x,y}$	— tensiuni N/m²

Bibliografie

1. PASAT, G. D., Optimizarea dispozitivelor de amestecare ale reactoarelor chimice şi biochimice de gabarit mare, teză de doctorat, Institutul Politehnic — Bucureşti, 1986.
2. VASILŢEV, Z. A. şi UŞAKOV, V. G., „Apparatî dlia peremesivaniea jidkih sred", Maşinostroenie, Leningrad, 1979.
3. NAGATA, S., „Mixing. Principles and Applications", Y. Willey and Sons, New York, 1975.
4. UHL, V. şi GRAY, J. B., „Mixing. Theory and Practics", Academic Press, New York, 1966.
5. STREK, F., „Micszanie i micszalniki", W.N.T. — Warszawa, 1971.
6. JINESCU, V. V., BĂNESCU, C., „Dispozitive de amestecare", Institutul Politehnic — Bucureşti, 1984.
7. NASH, W. A., Journal of Appl. Mech., 59, 1952, p. 33.
8. GIRKMANN, K., „Flächentragwerke", Springer Verlag, Wien, 1948.
9. JANAMILLO, T. J., Journal of Appl. Mech., 57, 1950, p. 67.
10. TIMOSHENKO, S. P. şi WOINAROWSKY-KRIEGER, S. „Teoria plăcilor plane şi curbe", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1968.
11. PASAT, G. D., Rev. Chim. (Bucureşti), 39, nr. 11, p. 1 030.
12. PASAT, G. D. şi RENERT, M., St. cerc. mec. apl., 46, nr. 6, 1987, p. 513.
13. BEZUHOV, N. I., „Teoria elasticităţii şi plasticităţii", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1956.

Intrat în redacţie: 2.VI.1988

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Evoluții în domeniul îngrășămintelor chimice cu azot în Turcia

Revitalizarea sectorului agricol în Turcia este una din sarcinile principale pe care guvernul turc o promovează în planul său de reformă economică. Datorită poziției sale geografice, Turcia poate livra produse agricole piețelor din Orientul Mijlociu și țărilor din Europa de est.

De la începutul anilor '70, importanța sectorului agricol, ca sursă de devize, a început să se diminueze din cauza dezvoltării industriei. Exportul actual de produse agricole al Turciei reprezintă 25% din totalul exporturilor țării, comparativ cu 80% cît se înregistra cu 15 ani în urmă.

În ciuda acestei tendințe, agricultura continuă să joace un rol vital în utilizarea forței de muncă, constituind 60% din totalul locurilor de muncă ale întregii țări, în condițiile în care agricultura satisface cerințele proprii de produse agro-alimentare. Guvernul turc continuă programul de investiții pentru a valorifica resursele proprii și a asigura un surplus de produse agricole, corespunzător creșterii populației.

De la începutul anilor '80, au fost elaborate și puse în practică mai multe proiecte pe termen lung, îndeosebi privitoare la creșterea suprafeței irigate. Stimularea agriculturii de guvern după anul 1983 s-a făcut prin promovarea exportului și liberalizarea importului anumitor produse agricole, pentru a obliga fermierii turci să se alinieze la performanțele tehnice și economice ale produselor de referință.

Banca Mondială contribuie la consolidarea agriculturii prin creditarea îngrășămintelor chimice, semințelor, subsidii guvernamentale pe termen de 2 ani, procurarea de mașini și instalații de irigații. Guvernul turc stimulează consumul de îngrășăminte chimice prin intermediul subsidiilor. Se adaugă la această acțiune și liberalizarea distribuției îngrășămintelor și importului acestora. Așa se explică creșterea consumului de îngrășăminte chimice în ultimii 10 ani, în timp ce în alte țări consumul a scăzut.

Între anii 1976 și 1986, consumul total de îngrășăminte chimice al Turciei a crescut cu 40%, de la 676 500 t N, la 950 000 t N. În ultimii ani, consumul s-a situat în jurul nivelului de 900 000 t N/an. Această stabilitate aparentă ascunde însă tendințe diferite în structura sortimentală a îngrășămintelor chimice cu azot. Sortimentul CAN a fost stabilit, de mai mult timp, ca principalul sortiment cu azot consumat în agricultura Turciei. Între anii 1976 și 1986, consumul de CAN a crescut cu 25% (corespunzător la 72 900 t N) iar în anul 1986 a reprezentat 38% din totalul consumului țării.

În ultimii 10 ani, cererea de uree a crescut mai mult decît cea de CAN, atît în volum cît și procentuală. Astfel, între 1976—1986, consumul de uree a crescut cu 102 000 t N, sau cu 80%; cea mai rapidă creștere a înregistrat-o consumul de uree între 1985 și 1986. În anul 1985, consumul de uree a atins un record de 283 000 t N, după care a scăzut la 229 000 t N în 1986, dar rămîne mai ridicat decît nivelul atins pînă în anul 1987.

Cea mai mare parte a surplusului de uree cerut de fermierii turci a fost asigurată din import, producția proprie neputînd prelua integral această sarcină. Importul de uree a crescut cu 80 400 t N sau 87,7% între 1984—1986, cea mai mare parte fiind procurată din țările Europei de est. U.R.S.S. a crescut exportul în Turcia, de la 7 910 t N în 1984, la 22 540 t N în anul 1986, iar România a exportat 28 980 t N în anul 1984 și 70 239 t N în anul 1986. Țările din Europa de est prezintă avantaje geografice, ca exportatori pentru Turcia. Producția proprie de îngrășăminte chimice azotoase a crescut în ultimii 10 ani, dar ritmul creșterii nu a fost suficient de susținut să acopere necesarul intern. Capacitatea de producție instalată ar putea fi suficientă să asigure necesarul intern, dar această capacitate nu este în întregime folosită (tabelul 1).

Tabelul 1

CAPACITATEA DE PRODUCȚIE PENTRU ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE CU AZOT DIN TURCIA

Profilul de fabricație, firma	Amplasament	Capacitate, mii t/an N
AMONIAC		
— Istambul Gubre Sanayii AS	Izmit	272
— Turkiye Gubre Sanayii AS	Kutahya	36
— Turkiye Gubre Sanayii AS	Gemlik	112
— Turkiye Gubre Sanayii AS	Gemlik	272
UREE		
— Istambul Gubre Sanayii AS	Izmit	266
NITRAT DE AMONIU		
— Akdeniz Gubre Sanayii AS	Mersin	154
— Turk Arab Gubre (TAGAS)	Mersin	178
— Turkiye Gubre Sanayii AS	Gemlik	154
— Turkiye Gubre Sanayii AS	Kutahya	11
— Turkiye Gubre Sanayii AS	Kutahya	88
SULFAT DE AMONIU		
— Bandirma Gubre Fabrikalary AS	Bandirma	46
— Petkim Petrokimya	Yarimca	21
— Turkish Iron and Steel Works	Iskendurun	3
— Turkish Iron and Steel Works	Karobuk	2
— Turkiye Gubre Sanayii AS	Kutahya	13

Operarea sub capacitate a instalaţiilor este urmarea unor probleme tehnice, dintre care calitatea cărbunelui — lignit sau cărbune moale — este esenţială. Sinteza amoniacului, în Turcia se bazează pe cărbune, ca materie primă. La instalaţiile de sinteză a amoniacului indicele de utilizare a capacităţii de producţie nu a depăşit nici o dată 70%. Între anii 1977 şi 1982, consumul de amoniac a crescut cu 429 000 t N, dar producţia nu a crescut, în aceeaşi perioadă, decît cu 83 000 t N. Importurile au crescut cu mai puţin de 100 000 t N în anul 1977, ajungînd la 417 617 N t în anul 1986, făcînd ca Turcia să ajungă al cincilea importator important de NH_3 din întreaga lume U.R.S.S. este, de departe, principalul exportator de NH_3 pe piaţa Turciei, asigurînd 65% din importul de amoniac al Turciei.

Pentru a rezolva problema indicelui scăzut de utilizare a capacităţii de fabricaţie şi a determina modernizarea industriei şi creşterea eficienţei, guvernul, cu asistenţă din partea Băncii Mondiale, a luat o serie de măsuri pentru îmbunătăţirea eficienţei tehnice şi economice a instalaţiilor de amoniac existente în ţară.

Există doi producători importanţi de amoniac din Turcia, amîndoi aparţinînd sectorului public: Istambul Gubre Sanayii AS (IGSAS), care operează instalaţiile de amoniac din localitatea Kutahya şi Turkiye Gubre Sanayii As (TUGSAS). Instalaţia de amoniac a firmei IGSAS a fost modernizată în anul 1985, pentru a se reduce consumul de energie şi a creşte capacitatea de fabricaţie de la 279 000 t/an N, la 360 000 t/an N. Instalaţia a fost convertită să funcţioneze pe gaze naturale în loc de nafta. Există un proiect de construcţie a unei noi instalaţii de sinteză a amoniacului şi a ureei pe platforma existentă, cu o capacitate de 300 000 t/an ca N şi 266 000 t/an uree. În prezent, proiectul nu mai este actual, din cauza preţului scăzut al ureei, dar poate fi reconsiderat, încă în acest an.

Complexul de amoniac de la Kutahya a fost recent modernizat (aparţine firmei TUGSAS), în scopul reducerii consumului energetic şi al creşterii indicelui de utilizare a capacităţii la 85%. Încă în cursul anului 1988, capacitatea de producţie a amoniacului va creşte pe baza unei instalaţii ce urmează a fi pusă în funcţiune pe bază de gaze naturale, ca materie primă, amplasată în localitatea Gemlik. Această capacitate va fi de 272 000 t/an N, ridicînd capacitatea totală la nivelul de 726 000 t/an N. Gazul metan va fi livrat de U.R.S.S., printr-o conductă magistrală, care va lega U.R.S.S. de Turcia, via Bulgaria. Cea mai mare parte din amoniacul astfel obţinut va fi dirijat către fabricarea CAN, pe platforma Gemlik, care, în prezent, se bazează pe amoniacul din import. Surplusul de 200—300 t/zi va fi livrat către instalaţia de DAP a firmei TUGAS. Disponibilitatea gazului natural din U.R.S.S. prin conductă magistrală va duce la îmbunătăţirea performanţelor instalaţiilor de amoniac din ţară şi va crea condiţii pentru o expansiune ulterioară a producţiei de îngrăşăminte chimice cu azot şi cu fosfor.

Politica guvernului stimulează creşterea producţiei proprii de îngrăşăminte chimice şi îmbunătăţirea performanţelor instalaţiilor industriale, modernizarea lor. Această politică creează premise favorabile investiţiilor de capital necesare extinderii capacităţii de producţie. De pildă, sînt proiecte pentru construirea unei instalaţii de CAN cu capacitatea de 1 500 t/zi, de 1 200 t/zi acid azotic şi 1 400 t/zi DAP în complexul ce urmează a se realiza în localitatea Mersin. Construcţia va fi realizată de un consorţiu alcătuit din firmele Santa Fe B., Tunisie Engineering Corp. şi Tunas and Tekfen. Punerea în funcţiune va avea loc treptat, în anii 1989/1990. Proprietatea complexului o va avea firma Turk Arab Gubre (TAGAS), în colaborare cu un consorţiu Turco-Arab. Firma PIC din Kuweit contribuie cu 25% la capitalul consorţiului, Groupe Chimique Tunisien cu 15%, Arab Petroleum Investment Corp. şi Arab General Investment Corp, din Dubai, fiecare cu 10% din valoarea obiectivului. Diferenţa de 40% din capital este acoperită de firme turceşti.

Nitrogen, nr. 171, ian — febr. 1988, p. 15.

G.M.

Industria îngrăşămintelor chimice fosfatice în Europa Occidentală

Numai firma Kemira, dintre producătorii zonali de îngrăşăminte fosfatice, îşi poate asigura necesarul de rocă fosfatică din resurse proprii. Celelalte ţări care importă, atît roca fosfatică, cît şi sulful necesar fabricării îngrăşămintelor chimice fosfatice sînt dezavantajate de alte zone, precum S.U.A. şi ţările din Africa de nord. Inaugurarea recentă a unei uzine în Maroc (firma O.C.P.) şi extinderea capacităţii de producţie la Jorf Lasfar a mărit capacitatea ţărilor din nordul Africii de aprovizionare a pieţei mondiale, la preţuri scăzute. Aceasta înseamnă că nu se aşteaptă menţinerea sau creşterea producţiei de îngrăşăminte fosfatice în ţările Europei Occidentale. Situaţia producătorilor din ţările Europei Occidentale trebuie analizată în contextul acestei zone. În 1986, producătorii din Europa Occidentală au pierdut, în total 0,5 mrd, dolari, mai ales prin imposibilitatea acoperirii costurilor variabile, iar problemele ce le-a pus stagnarea consumului propriu de îngrăşăminte fosfatice a mărit presiunea asupra preţului acestora pe piaţa mondială.

Trebuie avut în vedere faptul că există o anumită relaţie între consumul de îngrăşăminte fosfatice şi cele azotoase. Scăderea necesarului de îngrăşăminte cu azot al ţărilor din Europa Occidentală s-a repercutat şi în reducerea consumului de îngrăşăminte fosfatice. De exemplu, în perioada 1984/1985, producţia şi consumul s-au redus cu 179 000 t P_2O_5, pentru a ajunge la 352 000 t P_2O_5 în următorul an.

Industria îngrăşămintelor chimice fosfatice din Europa Occidentală s-a adaptat noilor condiţii, mai dificile, de fabricaţie (în condiţii de eficienţă economică) şi de desfacere (mai ales la export), avîndu-se în vedere conturarea unor puternice elemente transnaţionale (inclusiv de structură calitativă). Ca urmare a acestor structurări şi adaptări, în Europa Occidentală predomină 5 firme mari pentru producerea îngrăşămintelor chimice fosfatice, şi anume: Norsk Hydro, Kemira, ICI, BASF şi DSM.

Fiecare dintre aceste firme şi-a diversificat profilul de fabricaţie şi şi-a declarat hotărîrea de a rămîne pe piaţa îngrăşămintelor chimice. Dacă rezultatele financiare ale anului 1986 au fost dezastruoase, ele au început să se îmbunătăţească în anul 1987, dar se situează încă departe de o situaţie ideală. Preţurile de vînzare a îngrăşămintelor chimice azotoase şi fosfatice au început să crească: au contribuit la aceasta şi unele măsuri protecţioniste, de tipul măsurilor antidumping adoptate de multe ţări din Europa Occidentală.

În perspectivă, nu se poate vorbi de un echilibru sigur între cerere şi ofertă; lipsa materiilor prime se va face simţită în continuare, dar acest lucru va stimula spiritul inventiv, care se va concretiza în avantaje faţă de cei ce posedă materii prime. În favoarea producătorilor de îngrăşăminte chimice din Europa Occidentală este sistemul de distribuţie mai bine organizat, îndreptat către consumatori, faţă de firmele concurente din afara zonei. Dacă, în domeniul îngrăşămintelor cu azot, producătorii sînt competitivi pe piaţa internă, în domeniul îngrăşămintelor fosfatice, situaţia este puţin diferită.

La cel de-al doilea forum al asociaţiei British Sulphur Fertilizer ţinut la Antwerp, în 1987, au fost identificate următoarele căi ce trebuie urmate pentru creşterea competitivităţii industriei europene de îngrăşăminte chimice:

— continuarea închiderii de capacităţi de producţie pentru diminuarea excesului de capacitate;

— evitarea competiţiei între producătorii diverşi ce se întîlnesc pe acelaşi segment de piaţă. Producătorii trebuie să găsească posibilitatea îmbunătăţirii condiţiilor de vînzare şi a sistemului preţului produselor;

— producătorii trebuie să continue să reducă costurile de producţie;

— să se îmbunătăţească calitatea service-ului post vînzări în sensul creşterii eficienţei şi eficacităţii utilizării îngrăşămintelor chimice de către fermieri.

Există dorinţa şi încrederea că producătorii vest-europeni de îngrăşăminte chimice vor rămîne stăpîni pe pieţele lor interne (din zonă), în ciuda consumului stagnant, a creşterii nivelului importului şi a existenţei unui surplus pe piaţa

mondială. Supraproducția agricolă va trebui să-și găsească rezolvare; producția îngrășămintelor chimice rămîne încă sub presiunea grupurilor de protecție a mediului înconjurător. Trebuie avută în vedere și competitivitatea îngrășămintelor chimice granulate față de cele amestecate în vrac și de îngrășămintele organice.

Creșterea producției de îngrășăminte chimice pe bază de P_2O_5 destinate exportului în Maroc va complica situația producției de îngrășăminte fosfatice din Europa Occidentală. Marocul posedă 3/4 din rezervele mondiale de rocă fosfatică: exportul rocii și al îngrășămintelor chimice reprezintă o sursă importantă pentru bugetul țării.

Firma OCD a început valorificarea în Maroc a resurselor de rocă fosfatică, producînd, inițial, acid fosforic și extinzîndu-și activitatea treptat, astfel că, la sfîrșitul anului 1987, a fost pusă în funcțiune instalația de DAP amplasată la Jorf Lasfar, cu o capacitate de 1 mil. t/an.

Pentru a se evita efectul perturbant al firmei OCD pentru industria îngrășămintelor cu fosfor din Europa Occidentală, se încearcă soluții diverse, ca, de exemplu:

— colaborare între firmele DSM și OCD, pentru a se schimba amoniac contra livrării de rocă fosfatică:

— livrarea de rocă de către firma DSM firmelor care au indicele de utilizare a capacității de producție cel mai scăzut.

Din datele tabelului 1, se observa creșterea importului de derivați fosfatici (mai ales ca acid fosforic), intermediari în fabricația îngrășămintelor chimice. La datele din tabelul 2 trebuie adăugate și alte informații pentru a întregi tabloul producției mondiale de acid fosforic. Astfel:

— anul 1980/1981—total acid fosofric produs mondial redat ca P_2O_5: 31,48 mil. t;

— din care, producția proprie Europei Occidentale: 5,445 mil. t;

— anul 1987/1988 — total acid fosforic produs mondial: 40,83 mil. t;

— din care, producția țărilor din Europa Occidentală: 4,81 mil. t.

Concurența noii industrii de îngrășăminte amestecate în vrac pune probleme complicate. Amestecarea în vrac se face în unități de dimensiuni mici, cu mare flexibilitate, care oferă sortul de substanță fertilizantă necesar fermierului.

Amestecătorii în vrac pot vinde rapid, mai ieftin decît marea industrie, cu materiale procurate din import. Se estimează că 67% din îngrășămintele cu fosfor comercializate în nord-vestul Europei se găsesc sub formă de sortiment NPK, ce favorizează amestecarea în vrac, condiție de extindere viitoare a pieței acestui tip de îngrășăminte. În Scoția, de exemplu, amestecătorii în vrac dețin 85% din piață, iar în Marea Britanie, 30%. În R. F. Germania, nu reprezintă decît 8%; în Franța ponderea lor este de 6%.

Este previzibilă creșterea suprafețelor segmentelor de piață ce vor fi „cucerite" de amestecarea în vrac, în viitor, dar trebuie să se evidențieze că acestea au calitatea inferioară produselor granulate, provenite din marea industrie.

Marile firme producătoare de îngrășăminte chimice fosfatice au dezvoltat sisteme complicate de marketing, oferind produse mai apropiate de specificul consumatorului. Astfel de tipuri de îngrășăminte sînt NPK cu compoziție controlată, sorturi rezistente la levigare cu apele de ploaie etc. Această strategie nu a dus însă la rezultatele scontate în Europa Occidentală, deoarece fermierii au rămas conservatori față de tipurile și sortimentele vechi de îngrășăminte chimice cu care s-au obișnuit (în unele cazuri sînt folosite îngrășăminte ca zgura de furnal, bazică), iar tinerii fermieri, mai deschiși înnoirilor nu riscă cheltuieli suplimentare, în momentul în care agricultura are supraproducție, iar investițiile noi nu sînt sigure. Mărirea dimensiunilor producătorilor le creează unele avantaje în aprovizionarea cu materii prime, în eforturile de modernizare tehnologică, dar nu a adus avantajele scontate în rețeaua de desfacere, față de amestecătorii în vrac.

Mulți producători din țările Europei Occidentale, ce au platforme industriale de mari dimensiuni, au cheltuit sume importante pentru a crea condiții ca tehnologiile lor să-și înscrie concentrațiile emisiilor lichide, gazoase și solide în prevederile guvernamentale de protecție a mediului înconjurător. Acest efort este un test dificil de trecut pentru firmele ce vor să rămînă viabile pe piață.

În roca fosfatică există metale grele toxice, cel mai periculos fiind cadmiul, prezent în compoziția acidului fosforic și în efluenții de proces. Firmele care, pînă în prezent, deversau Cd în efluenții naturali se văd în imposibilitatea continuării acestei practici. Este previzibil momentul de interzicere a deversării fosfogipsului în Marea Adriatică. Aici, 60 000 t/an ca P_2O_5, provin numai din instalația de la Porto Maghera. Guvernul R. F. Germania intenționează să limiteze concentrația Cd în compoziția îngrășămintelor fosfatice vîndute pe piața C.E.E. la 15 mg/kg P_2O_5, limită ce va intra în vigoare la mijlocul anilor 1990. Aceasta va reprezenta o scădere drastică față de nivelul actual care este de 100 mg/kg P_2O_5. Firma DSM are deja conceput un program de a realiza o tehnologie liberă de Cd, efortul de cercetare impus de acest obiectiv necesitînd 25—30 mil. DF.

Și în Danemarca a fost redusă limita admisă de Cd la 20—30 mg/kg P_2O_5 valabilă pentru ceea de-a doua jumătate a decadei 1990—2000.

În politica reducerii conținutului de Cd din îngrășămintele chimice este prevăzută și propunerea de a se selecta importatorii, astfel ca roca să fie săracă în compuși ai Cd. Astfel, roca din Togo și Senegal conține peste 50 p.p.m. Cd, calitativ, fiind din acest punct de vedere, superioară altor tipuri de rocă, dar această selecție va duce la complicații financiare, deoarece o asemenea rocă este mai scumpă, deci o presiune suplimentară asupra producătorilor din Europa Occidentală ce poate duce la închiderea altor fabrici.

O altă cale de creștere a valorii de întrebuințare a produselor finite și astfel, de creștere a eficienței fabricației este diversificarea sortimentală a producției către produse speciale din tipologia P_2O_5 sau NPK.

Se consideră că segmentația pieței Europei Occidentale de fosfați industriali nu mai este suficientă pentru a asigura limite acceptabile pentru profit.

O sursă diferită de venit pentru producătorii de îngrășăminte fosfatice o formează utilizările neagricole ale produselor lor. În anul 1986, din aproximativ 3,6 mil. t P_2O_5 consumat în zonă, aproape 1 mil. t a fost consumat în afara agriculturii. Piața Europei Occidentale de fosfați industriali este estimată la un total de 550 000 t P_2O_5, din care tripolifosfatul de sodiu (STPP) reprezintă circa 437 000 t. Pe de altă parte, STPP este în atenția ecologilor, deoarece fosfații (ca detergenți) descărcați în apele de suprafață sînt principalii vinovați de eutrofizarea lor. Așa se explică că un anumit număr de țări din Europa

Tabelul 1

CONSUMUL ȘI IMPORTUL DE ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE FOSFATICE AL ȚĂRILOR DIN EUROPA OCCIDENTALĂ

	1982	1983	1984	1985	1986
Total consum, mii t P_2O_5	5 526	5 620	5 713	5 612	5 374
din care:					
— import, mii t P_2O_5	860	837	913	932	1 082
%	15,6	14,8	16,0	16,6	20,1

Occidentală reduc cantitatea de STPP inclusă în compoziția detergenților, iar Elveția a interzis utilizarea STPP.
Fosfații pentru alimente și materii prime pentru alte fabricații, acoperă un alt segment de piață. Este vorba îndeosebi de tipurile:
— dicalciu fosfat (DCP);
— monocalciu fosfat (MCP);
— acid fosforic defluorinat (DFP).
Fermele de păsări și crescătoriile de animale sînt un alt consumator important pentru fosfații neagricoli. Trei firme, Tessenderlo, Windmill și Boliden, împreună, ocupă 45% din totalul capacității de fabricație din regiune, avînd instalații cu capacitatea de 366 000 t/an.
Începînd cu anul 1980, fosfații ceruți în fermele de păsări din Europa Occidentală au scăzut ca volum, ajungînd la 1,0—1,9 mil. t/an; ca urmare, rata utilizării capacităților de fabricație a scăzut la 55—60%. În prezent și în perspectivă sînt importante următoarele măsuri și observații:
— abordarea, ca necesitate, a unor politici și strategii colective de dezvoltare a industriei îngrășămintelor chimice fosfatice în cadrul țărilor din C.E.E.;
— factorul principal care va determina evoluția industriei îngrășămintelor chimice îl va constitui prețul scăzut al rocii fosfatice;
— este previzibilă reducerea, în continuare, a capacității de fabricație cu încă 1 mil. t/an;
— costul necesar protecției mediului înconjurător va afecta puternic competitivitatea produselor.

Phosphorus & Potassium, nr. 153, ian—febr. 1988, p. 17.

G.M.

Un sector specializat al pieței potasiului: potasa caustică

Hidroxidul de potasiu este o bază puternică cu multe aplicații în industria chimică, în alte sectoare industriale și economice. Este considerat un produs mai reactiv decît hidroxidul de sodiu. Deoarece prețurile de producție sînt mai ridicate, avantajele tehnice ale KOH, față de NaOH nu au dus la creșterea volumului producției, piața KOH rămînînd relativ restrînsă.
S.U.A. este cea mai largă piață pentru KOH, producția acestei țări situîndu-se între 200 și 225 000 t/an, față de 9—11 mil. t/an NaOH. Se poate considera că NaOH este o materie primă, în timp ce KOH este un produs special.
Comparativ cu piața NaOH, KOH se caracterizează printr-o stabilitate mai mare a prețului: prețul KOH a rămas neschimbat mult timp, în jurul a 13—14 dolari/100 lb, condiții f.o.b. S.U.A.
Producerea KOH este o fabricație energointensivă: se obține prin electroliza KCl, în mod similar cu produsul NaOH. Firma Tessenderlo — Belgia consumă la instalația sa de fabricare a KOH, 1 mrd. kWh, sau 2,5% din producția de electricitate a Belgiei. Ca subprodus comerciabil, se obține clor. Unii fabricanți sînt capabili să-și comute celulele de electroliză a NaCl pe electroliza KCl, flexibilizînd, astfel, fabricația. În cele mai multe utilizări ale KOH, se impune un conținut redus în clor și Na. În tehnologie, pot fi folosite atît celule cu diafragmă, cît și cu catod de mercur: acestea din urmă produc un KOH mai pur decît în cazul recurgerii la procedeul cu diafragmă.
În cazul instalațiilor flexibile, trebuie ținut seama de unii parametri specifici tehnologiei potasiului, ca solubilitatea diferită a sistemului KCl/KOH față de cel echivalent sodiului, de faptul că soluțiile sărurilor de potasiu sînt mai electroconductoare decît cele ale sodiului etc.
În afara costurilor ridicate pe care le presupune electroliza cu Hg, aceasta este mai puțin atractivă decît alte procedee și din cauza măsurilor ce trebuie luate pentru protecția mediului înconjurător; așa se explică atenția acordată celulelor cu diafragmă sau cu membrană în locul celor cu catod de Hg.
Dintre derivații KOH, cel mai important este K_2CO_3 utilizat la obținerea sticlei de înaltă calitate destinată televiziunii în culori și pentru display-urile computerelor.
Din KOH, se obține clasa largă a produselor potasice (inclusiv a bromurilor, bromaților, aluminaților), a săpunurilor potasice, fosfații de potasiu etc.
Săpunurile de K au o solubilitate ridicată și se folosesc îndeosebi la fabricația cauciucurilor sintetice și la sinteza unor materiale plastice.
Fosfații de K își găsesc utilizări îndeosebi în domeniul detergenților și în tratarea apei. Se folosesc, de asemenea, la tratarea metalelor și în compoziția inhibitorilor de coroziune.
Fosfații de potasiu își găsesc largi utilizări în industria alimentară și în agricultură. Ei intră în compoziția îngrășămintelor lichide și a cremelor din industria alimentară care sînt produse pe bază de lapte.
În S.U.A., printre aplicațiile ce au cîștigat o largă popularitate, se numără utilizarea la fertilizarea culturilor neprășitoare, ca sursă ușor solubilă de K_2O pentru sol.
În domeniul fructelor, KOH este folosit la operațiunea de cojire, unde resturile de K au valoare fertilizantă mai ridicată decît în cazul în care s-ar fi recurs la NaOH.
KOH are efect de limpezire mai bun decît NaOH în industria sucurilor, a băuturilor etc.
Din producția totală de KOH, 1/4 este transformată în K_2CO_3: săpunurile de potasiu și fosfații de K consumă încă 10% din volumul total al producției, restul se împarte între industria pesticidelor, chimicalelor foto etc. În industria îngrășămintelor chimice lichide din S.U.A., 7% din producția de KOH este consumată; în perspectivă, această cantitate va crește la 12—14% din total.
Ca perspectivă, producția și prețul KOH vor rămîne strîns legate de producția și prețul NaOH. Se vor căuta noi domenii de utilizare, concomitent cu extinderea producției prin construirea de noi capacități de fabricație și prin conversia instalațiilor de fabricare a NaOH.

Phosphorus & Potassium, nr. 153, ian-febr. 1988, p. 23.

G.M.

Proiect pentru prelucrarea rocilor cu conținut de țiței

U.S. Department of Energy (DOE) din S.U.A. a numit Institutul pentru Tehnologia Gazelor din Chicago pentru a concretiza un proiect evaluat la 6,5 mil. dolari, destinat aplicării recentelor noutăți în domeniul prelucrării rocilor cu conținut de țiței prin tehnica hidrogenării în pat fluidizat.
Institutul pentru tehnologia gazelor (IGT) a lucrat timp de 3 ani, conform unui contract guvernamental, pentru coordonarea lucrărilor de cercetare-dezvoltare în domeniul țițeiului rămas în strat. La acest proiect au fost atrase și universitățile din Alabama, Michigan, Ohio, Pittsburg și Tennesse.
Contractul încheiat recent cu DOE prevede:
— determinarea influenței parametrilor de proces asupra randamentului de recuperare a țițeiului, (temperatura, presiunea, dimensiunea particulelor de rocă);
— posibilitatea îndepărtării sulfului din țiței, verificîndu-se tehnologiile de tratare cu var, electrostatic, microbial;
— separarea rocii cu conținut bogat în material organic de steril prin mărunțire sau flotație;
— aprecierea impactului cu mediul înconjurător;
— procurarea, prepararea, caracterizarea eșantioanelor pentru procesul de hidratare în pat fluidizat sub presiune.
Pe această bază, IGT speră să pună bazele dezvoltării generației a II-a de valorificare a țițeiului rămas în strat, generație mai economică decît cea precedentă.

Hydrocarbon Processing, febr. 1988, 67, nr. 2, p. 23.

G.M

tehnico-științifice

Hidrogen și amoniac din gaze reziduale, provenite din rafinarea țițeiului. II

Din analiza comparativă a celor două tipuri de materii prime, a reieșit economia de energie specifică utilizării gazului rezidual de la rafinării, economie evidențiată în balanța energetică a instalațiilor de amoniac.

Din motive tehnice, trebuie acceptat un raport mai mare abur/carbon, în cazul gazului rezidual, decît în cazul recurgerii la nafta — materie primă la sinteza amoniacului. Operarea reformerului cu gaz este mai sigură decît în cazul recurgerii la nafta, mai ales din punctul de vedere al depunerilor de cocs pe catalizator. După cum se poate observa din datele tabelului 1, la performanțe de producție egale, temperatura, la ieșire din reformer este mai mică în cazul gazelor de rafinărie. Consumurile tehnologice, în cele două cazuri sînt prezentate în tabelul 2; consumul total energetic, în ciuda creșterii raportului abur/carbon, constituie numai 97% din cel specific naftei — ca materie primă. La un indice de utilizare a capacității de producție de 90%, la faza de sinteză, s-au obținut economii totale de 7,259 mil. dolari/an; costurile de fabricație sînt prezentate în tabelul 3. Investițiile corespunzătoare trecerii de la alimentarea cu nafta la gazele de rafinărie s-au situat la 3,934 mil. dolari (prețuri 1984); valoarea acestora s-a amortizat în 6 luni de funcționare a instalației. În unități energetice, reducerea a fost de 6,4 mrd. kcal/an.

Firma CENPES studiază posibilitatea purificării gazelor reziduale de rafinărie și reciclarea lor în procesele petrochimice de hidrogenare. În prima etapă, trebuie îndepărtat azotul din gaz, urmează faza de autohidrogenare pentru saturarea olefinelor conținute în compoziția gazelor de rafinărie. Hidrogenul pentru utilizări petrochimice trebuie să aibă o puritate de 93—96% și un conținut de azot de 1,0—3,0%, ceea ce se asigură prin recurgerea la separarea cu site moleculare a azotului.

Cercetările conduse în această direcție au dat rezultate bune, determinînd firma CENPES să treacă la proiectarea industrială a unei instalații industriale de purificare a gazelor de rafinărie cu destinația hidrogenare fracțiuni petroliere: instalația va avea capacitatea de producție corespunzătoare unui consum de 6 800 Nm^3 H_2/h.

Nitrogen, nr. 170, nov.-dec. 1987, p. 31.

G.M.

Tabelul 1

PARAMETRII DE OPERARE LA SINTEZA AMONIACULUI UTILIZÎND CA MATERII PRIME NAFTA ȘI GAZUL DE RAFINĂRIE

Parametrul de proces	Nafta	Gazul de rafinărie
Producția de NH_3, t/zi	454	454
CH_4 în gazul de sinteză, % mol	0,82	0,82
Raport abur/carbon	3,0	3,6
Temperatura în reformer, °C	813	799
Abur de proces, t/h	39,4	38,1

Tabelul 2

INDICELE ENERGETIC AL PRODUCȚIEI DE AMONIAC (CONSUMURI TEHNOLOGICE), 10^6 kcal/t amoniac

	Nafta	Gazul de rafinărie
Materie primă	5,90	5,73
Combustibil	3,07	2,95
Energie electrică	0,12	0,30
Abur de import	1,03	0,87
Abur export	(0,161)	(0,20)
Indice general energetic	9,96	9,50

Tabelul 3

COSTUL COMPARATIV AL MATERIEI PRIME LA SINTEZA NH_3

	Nafta	Gaz de rafinărie
Consum, t/an	83 530	77 220
Preț unitar, dolari/t	268	196
Cost total, mil. dolari/an	22,39	15,14

Recuperarea fluorului din instalațiile de acid fosforic

Roca fosfatică folosită în procesul industrial de fabricare a acidului fosforic conține 2—4% fluor (tabelul 1), care se regăsește în produsul finit (acidul fosforic), în fosfogips și în efluenții gazoși rezultați din proces.

În timpul acidulării rocii fosfatice, fluorul din rocă este inițial eliberat ca HF. În prezența siliciului, ulterior, acesta reacționează rapid formînd acid fluosilicic via tetrafluorură de siliciu, sau:

$$Ca F_2 + 2H^+ \rightarrow 2HF + Ca^{++}$$

$$4 HF + SiO_2 \rightarrow SiF_4 + 2 H_2O$$

$$3 SiF_4 + 2H_2O \rightarrow 2 H_2SiF_6 + SiO_2$$

Ambii componenți HF și SiF_4, și parțial, și H_2SiF_4 se degajă sub formă de vapori, iar restul rămîne ca acid fluosilicic în mediul de reacție. Există, de asemenea, anumite formații de fluosilicați insolubili, care se depun pe suprafața filtrului.

Sub influența căldurii, acidul fluosilicic se descompune din nou în $H_2SiF_6 \rightarrow$ $\rightarrow SiF_4 + 2HF$.

În procesul de fabricație a acidului fosforic, prin procedeul dihidrat, căldura de reacție apărută după acidularea rocii este, în general, insuficientă să provoace reacția de descompunere termică a acidului fluosilicic. SiF_4 format prin reacția anterior descrisă ($4HF + SiO_2 \rightarrow$ $\rightarrow SiF_4 + 2H_2O$) se volatilizează preferențial din cauza presiunii de vapori mai mare decît a acidului fluosilicic.

Majoritatea compușilor pe bază de fluor se degajă din masa de reacție în momentul concentrării acidului fosforic (28—32% P_2O_5). Se întîlnesc, în acest moment, condiții de temperatură ridicată și presiune de vapori scăzută (concentrarea se

Tabelul 1

COMPOZIȚIA TIPICĂ A UNEI ROCI FOSFATICE

Povenienţa rocii	Conţinutul în fluor, % gr.
S.U.A. — Florida	3,85
Maroc — Youssoufia	4,10
Algeria — Djebel Onk	3,7
Iordania — Al-Hasso	3,9
Tunisia — Gafsa	3,6
Togo	3,8
Senegal — Taiba	3,7
U.R.S.S. — Kola	3,9

Tabelul 2

DISTRIBUȚIA FLUORULUI ÎN EFLUENȚII PROCESULUI DE FABRICARE A ACIDULUI FOSFORIC

Efluentul de proces	Procedeul de fabricaţie:	
	dihidrat	hemihidrat
Acid fosforic	15	12
Fosfogips	45	50
Abgaze din reactor	5	8
Vapori din răcitor	—	30
Vapori din concentrator	35	—

face în vacuum), condiţii ce favorizează descompunerea acidului fluosilicic.

Pe măsură ce acidul fosforic se concentrează rezultă ca subprodus cantităţi din ce în ce mai mari de acid fluorhidric. La o concentraţie a acidului fosforic de 50—55%, raportul stoichiometric HF: SIF_4 este unitar.

Dacă acidul fosforic se produce prin procedeul hemihidrat, distribuţia HF este conform datelor din tabelul 2.

De reţinut că o cantitate mare de fluor se degajă (sub diverse forme) în timpul operaţiei de acidifiere a rocii.

Chiar dacă abgazele din reactor, şi evaporator (concentrator) trec prin condensator, unde o parte din cantitatea de fluor este absorbită în apă, concentraţia fluorului în efluentul final rămîne totuşi ridicată, descărcîndu-se în atmosferă.

În Japonia, de exemplu, nivelul permis al concentraţiei fluorului în abgaze este de maximum 10 mg/m³. Ca urmare a acestor CMA reduse ca valori, abgazele cu conţinut mult mai mare de fluor trebuie să fie prelucrate. Pentru aceasta, s-a folosit o varietate de sisteme de scrubere, cele mai multe din acestea folosind lichide alcaline de spălare. Se pare că cel mai utilizat tip de scruber este cel ce funcţionează prin pulverizare, dar există în operare şi tipuri de utilaje ca turnuri cu umplutură, care funcţionează în contracurent, sau sisteme Venturi. Apă proaspătă, apă recirculată, apă de mare, chiar soluţie de HF diluată au fost folosite ca lichide de spălare în scruber cu scopul recuperării fluorului ca acid fluosilicic.

Evident că o varietate de factori vor decide care sistem este cel mai eficace în fiecare caz tehnologic, în parte. Tipul procesului de fabricare a acidului fosforic este un factor important, care determină şi cantitatea de derivaţi fluoruraţi ce rezultă în diferite faze ale procesului (tabelele 1 şi 2).

Se poate recurge la o schemă separată de recuperare a fluorului, în procedeul dihidrat, cînd se prelucrează abgazele provenite din operaţia de acidulare şi de la faza de concentrare. În acest ultim caz, pentru a se evita consumul ridicat de apă, care devine puternic contaminată, sistemul de scrubere este plasat înaintea condensatorului, ce urmează după concentrator.

În schimb, în procedeul hemihidrat, se recurge, de multe ori, la concentrarea acidului. Multe fluoruri se degajă în timpul acidulării rocii, caz în care recuperarea se face din abgazele rezultate din reactor, şi din răcitoarele sub vacuum.

Una din primele decizii ce trebuie luate cînd se apelează la instalaţii de scrubere este aceea a destinaţiei apelor de spălare: acestea se vor valorifica, în continuare, sau se vor depozita?

În instalaţiile de capacităţi de producţie mici, recuperarea nu este avantajoasă. Dacă fluxurile de apă reziduală nu au valoare de întrebuinţare, ele pot fi depozitate, după neutralizarea cu var care precipită fluorul sub formă de CaF_2. În acest caz, apa rezultată la faza de filtrare/decantare poate fi recirculată în proces.

Dacă este posibilă utilizarea soluţiilor diluate de acid fluorhidric, se recirculă aceasta la sistemul de scrubere. În acest ultim caz, trebuie avută în vedere posibilitatea desfăşurării reacţiei dintre apă şi SiF_4 şi obţinerea HF şi a SiO_2, care poate bloca, ca precipitat, sistemul tehnologic. Pentru evitarea acestui neajuns pentru funcţionarea instalaţiilor industriale trebuie stabiliţi parametri tehnologici astfel ca acidul fluosilicic şi siliconii să rămînă în suspensie coloidală. Reciclarea apei de spălare se face pînă la atingerea concentraţiei impuse; din efluentul apei de reciclare o porţiune este preluată continuu şi trecută printr-un filtru, îndepărtîndu-se astfel, din sistem, substanţele solide. Un asemenea filtru poate fi de tip Dekar Bond, care a fost testat cu succes în Europa. Acesta este un filtru cu bandă orizontală confecţionată din polipropilenă fixată într-o ramă de oţel inoxidabil.

Îndepărtarea stratului de precipitat de pe filtru se face prin spălare. Se îndepărtează, astfel, componenţii insolubili ai fluorului.

Instalaţii tehnologice. Două procedee de recuperare a fluorului au fost dezvoltate de firma Lurgi GmbH din Frankfurt — R. F. Germania. Gazul care rezultă în timpul acidulării rocii pentru a se obţine acid fosforic diluat este spălat înainte de a fi descărcat în atmosferă. Dacă se prevede, în proces, o fază de evaporare/răcire a şlamului din reactor, recuperarea HF se face sub vacuum; aceeaşi schemă este utilizată şi cînd se prelucrează abgazele provenite din faza de concentrare a acidului fosforic.

Se apelează la sisteme tip Venturi, cînd abgazele au presiuni mari, faţă de presiunea atmosferică. Praful antrenat din reactor este primul component separat în Venituri, folosindu-se pentru aceasta, lichidul recirculat de la spălarea gazelor. Din acest lichid, o parte se îndepărtează continuu pentru a se evita contaminarea lui puternică cu prea mult praf.

În continuare, gazele trec prin două trepte de absorbţie, fiecare compusă din cîte un tub Venturi şi un scruber de siguranţă pentru spălarea prin pulverizare. Ca lichid de lucru se poate folosi o soluţie diluată de acid fluosilicic; din aceasta, fluorul se îndepărtează ca HF. În final, se ajunge la o concentraţie în efluent de 18—22% HF, care poate fi recuperat cu un randament de aproximativ 90%; SiO_2 se separă, de asemenea, la faza de spălare, ca suspensie, pe un filtru.

Debitul maxim de utilizat spre a fi tratat în acest mod este de 50 000 m³/h abgaze de proces.

Dacă în locul sistemelor Venturi se recurge la un sistem de spălare sub vacuum, abgazele ce provin de la evaporator şi de la faza de concentrare a acidului fosforic trec întîi printr-un evaporator tip ciclon, unde se separă un praf cu conţinut de P_2O_5 (1—5% P_2O_5), care se reciclează în proces, în faza de concentrare.

Tabelul 3

NECESARUL DE UTILITĂȚI TEHNOLOGICE ÎN PROCEDEUL LURGI, RAPORTATE LA t DE H_2SiF_6

	Procedeul de separare:	
	atmosferic	sub vacuum
Energie electrică, kWh	150	250
Apă de proces, m³	4,5	5
Aer instrumental, m³	5,0	20

SiF_6H_2 și HF se îndepărtează din abgaze, ulterior, prin spălare cu apă pulverizată cu duze într-un scruber; în mod obișnuit, se proiectează bateria cu două scrubere. Acidul fluorhidric (17—23% concentrație) se îndepărtează din sistem într-un vas de depozitare.

Randamentul recuperării în acest procedeu este de 83—86% într-o instalație cu o singură treaptă de separare și în care abgazele conțin circa 2,5% fluor. Debitul maxim ce poate fi tratat într-o asemenea instalație este de 450 000 m³/h. Consumul de utilități este cel redat în tabelul 3.

În procedeul Nissan, dezvoltat de firma Nissan Enginering Ltd. din Tokyo, rezultă direct din proces un acid fosforic concentrat, de 45—48% P_2O_5, obținut prin procedeul hemihidrat-dihidrat. Cea mai mare instalație care funcționează după acest procedeu are capacitatea de 610 t/zi și aparține firmei Petrokimia Gresik, din Indonezia. Aici se folosește ca materie primă, roca de Iordania cu 73/75% P_2O_5. Fluorul conținut în rocă este astfel distribuit în timpul procesului tehnologic:

— 15—20% în acidul fosforic;
— 35% în fosfogips;
— 45—50% în emisiile gazoase.

La instalația din Indonezia, a fost proiectat un sistem integrat de recuperare a fluorului. Cea mai mare parte din fluor este conținută în gazul rezultat de la răcitorul în vacuum care este amplasat în faza de răcire a șlamului, obținut prin procedeul hemihidrat. Acest fluor se va recupera prin spălare în scruber cu acid fluosilicic recirculat; recircularea se menține pînă la atingerea unei concentrații de 18—20% a H_2SiF_6, controlată prin măsurarea densității soluției.

O altă cantitate de fluor se degajă de la maturarea hemihidratului, de la faza de filtrare și de la faza de hidratare a dihidratului. Aceste gaze sînt amestecate cu gazele provenite din sistemul principal de la scruber și introduse într-un al doilea scruber alimentat cu apă recirculată.

În final, gazele reziduale conțin mai puțin fluor decît 15 mg/m³. Soluția diluată de acid fluosilicic se recirculă la primul scruber.

Compuși ai fluorului se degajă și în faza în care se concentrează acidul fosforic de la 45—48 la 52—54% P_2O_5. Acești compuși se combină cu gazele reziduale provenite de la primul scruber de spălare și care conține și 3% SiO_2; acidul fluorhidric provenit de la faza de concentrare reacționează cu SiO_2 formînd SiH_2F_6, formă sub care este separat prin filtrare.

În procedeul Nissan, apa provenită de la etanșările pompelor de vacuum, de la fazele de prelucrare a acidului fosforic prin procedeul hemihidrat și dihidrat este colectată și recirculată ca apă de spălare la scruberele ce funcționează sub vacuum.

Vaporii din răcitoarele de vacuum, din ambele faze, sînt condensați prin răcire cu apă în condensator. O parte din vaporii din condensatoarele secundare aparținînd ambelor faze tehnologice sînt condensați prin răcire cu apă în condensator. O parte din apa fierbinte din condensatoarele secundare din ambele faze tehnologice (hemihidrat și dihidrat) și condensul de abur de la ejectoarele de vacuum sînt dirijate către filtrul de dihidrat. Restul, la care se adaugă și apa caldă de la condensatoarele primare din ambele faze, se trimite la turnul de răcire, ca apă de recirculare.

Procedeul Rhône Poulenc. În acest procedeu, se operează după modelul dihidrat și nu rezultă din proces, efluenți lichizi. Răcirea se realizează cu aer, prilej cu care aproximativ 5% din fluorul conținut în roca fosfatică se regăsește în aerul de răcire.

Pentru a recupera compușii fluorurați, se recurge la utilizarea a două tipuri de scrubere: unul, Venturi, care are o eficacitate ridicată, investiție redusă și cădere de presiune mare, și altul, model ciclon, care necesită, de asemenea, investiții reduse, manoperă și întreținere reduse, cădere mică de presiune, dar eficacitate slabă: 0,5—1,5 unități de transfer, față de 2—3 unități de transfer în cazul recuperării cu tubul Venturi.

În cazul instalației industriale ce funcționează în localitatea Aqaba—care este cea mai mare din lume — emisiile de compuși cu fluor (0,01 lb/t P_2O_5) sînt situate sub standardele EPA (care prevăd norma de 0,002 lb/t P_2O_5). Capacitatea instalată de producție este de 900 t/zi acid fosforic, folosindu-se, ca materie primă, rocă de Florida. Apa de spălare din proces este recirculată și folosită ca apă de spălare finală, la faza de filtrare. Aproximativ 50—80% din fluorul conținut în roca de alimentare se regăsește în acidul fosforic diluat; din acesta, 60—90% poate fi întîlnit sub formă de gaz, cînd acidul fosforic se concentrează la 40—50% P_2O_5. Compușii gazoși ai fluorului sînt recuperați prin spălare într-un sistem de scrubere amplasate între evaporator și condensator. Peste 80% din fluor poate fi recuperat într-un sistem de scrubere, peste 90% cînd se lucrează cu două turnuri de spălare; rezultă, în final, o soluție de acid fluosilicic cu concentrația de 20—25%.

O anumită cantitate de compuși ai fluorului se găsește și în condensatul rezultat din condensator; acesta se recirculă în proces după o răcire prealabilă. La instalația de referință, cu capacitatea de 900 t/zi acid fosforic, în apa recirculată se menține concentrația în derivați ai HF la 3—5 g/l; la această concentrație, nu sînt probleme datorate coroziunii.

Utilizările acidului fluosilicic. Dacă acidul fluosilicic nu este depozitat ca deșeu, după neutralizare, el poate fi folosit într-un domeniu larg de utilizări. Sub formă de acid fluosilicic, utilizările sînt limitate; el are proprietăți bactericide și fungicide, putîndu-se folosi ca agent de sterilizare, de impregnare în industria lemnului, cu utilizări în industria alimentară.

Împreună cu sărurile sale, acidul fluosilicic poate fi folosit la fluorurarea apei potabile.

Cea mai importantă utilizare a acidului fluosilicic este sub formă de fluorură de aluminiu și criolită, utilizate la reducerea temperaturii de topire a aluminei în instalațiile de electroliză a aluminiului. Compușii de tipul fluosilicaților pot fi utilizați ca substanțe dezinfectante.

Reciclarea acidului fluosilicic. Există și posibilitatea reciclării acidului fluosilicic în procesul de fabricare a acidului fosforic și al utilizării la acidularea rocii fosfatice. Nu se reduce necesarul de acid sulfuric, dar se rezolvă problema depozitării, fluorul regăsindu-se în șlam, sub formă de săruri precipitate. O instalație pilot bazată pe această tehnologie este testată la firma Rhône Poulenc, procedeul fiind cunoscut sub denumirea de Internal Valorisation Fluorine; aici, fluorul provenit din roca fosfatică se regăsește sub formă de Chukhovită [$CaSO_4$. $CaSiF_6$. $Ca(OH)_2$. $AlF_6.12H_2O$]. Într-o fază mai avansată, se găsește firma Agrimont SpA din Milano — Italia care, la instalația sa amplasată la Porto Marghera, reciclează din anul 1977 tot acidul fluosilicic, precipitîndu-l sub formă de fluosilicat ($CaSiF_6.2H_2O$).

Phosphorus & Potassium, nr. 152, nov.-dec., 1987, p. 36.

G.M.

Comportarea în exploatare a catalizatorului ICI-55

În reacția dintre N și H, la sinteza amoniacului este necesară recurgerea la utilizarea unui catalizator, deoarece legătura N—N este foarte puternică. Catalizatorul nu a mai fost schimbat din perioada în care Haber-Bosch a stabilit condițiile procesului de sinteză. El se bazează, în principal, pe fier metalic, activat cu

diferite compounduri, pentru a-i conferi proprietăți fizico-chimice impuse. Acești promotori trebuie să asigure catalizatorului rezistență la sinterizare, pentru a păstra cristalitele ce oferă o suprafață mai mare de reacție.
În alte cazuri, acești promotori pot crește rezistența catalizatorilor la acțiunea otrăvurilor sau, dacă se urmărește reducerea activității catalizatorilor, se recurge la MgO și SiO_2.
Deoarece catalizatorii pentru sinteza amoniacului se prepară pe bază de magnetită (Fe_3O_4), ei nu au nevoie de un suport al structurii.
Proprietățile catalizatorilor. Activitatea catalizatorului de sinteză este pusă în legătură cu un număr de cristalite de Fe, pe care azotul se chemoabsoarbe inițial. Acest proces are loc cînd magnetita se reduce la Fe, fie prin intermediul hidrogenului, fie cu gaz de sinteză. În timp, activitatea catalizatorului scade. Dinamica acestei scăderi depinde de un număr de factori cum sînt: tratamentul catalizatorului în timpul fabricării acestuia și puritatea gazului de sinteză.
Scăderea activității este urmărită pentru a se stabili momentul în care este cel mai economic să se schimbe catalizatorul. Există mai multe indicații care arată existența unor catalizatori, care, după 8—10 ani de operare, mai erau încă activi.

O suprafață mare a catalizatorului, duce la o înaltă activitate: reducerea dimensiunilor particulelor de catalizator crește pierderea de presiune în strat. Proiectanții reactoarelor de sinteză a NH_3 țin seama de dimensiunile geometrice ale catalizatorilor: catalizatorii sînt comercializați pe intervale de dimensiuni geometrice.

Forma de bulgăre a catalizatorilor a fost examinată cu atenție la obținerea acestora din magnetită topită. Forma neregulată a materialului obținut ar putea fi cauza prăfuirii ce stă la baza fenomenului de creștere a presiunii în convertor. Este posibil să se folosească particule cu forme mai apropiate de forma sferică. Trebuie să se țină seama și de solicitările la care este supus catalizatorul în timpul operației de încărcare în reactor.

Otrăvirea (contaminarea) catalizatorului se face, de cele mai multe ori, cu impuritățile prezente în gazul de sinteză. Oxigenul și compușii cu oxigen (apa, CO_2, CO) sînt cei mai cunoscuți agenți de otrăvire a catalizatorilor și reprezintă principalele obiective ale procesului de purificare a gazelor de sinteză.

Alți agenți de inhibare a reacției se referă la sulf, clor, fosfor, arseniu. Catalizatorul poate fi otrăvit chiar în timpul reducerii sale, mai ales prin existența apei în sistem, în timpul eliminării oxigenului din structura magnetitei.

Catalizatorul se livrează sub două forme: preredus cu strat protector de oxid pe suprafața particulelor și neredus care poate fi direct încărcat în convertor și redus *in situ*. În timpul încărcării, nu trebuie ca înălțimea de curgere să depășească 2—3ft. Orice cantitate de catalizator deteriorată fizic în timpul transportului trebuie îndepărtată.

Tabelul 1

TIMPUL DE REDUCERE PENTRU CATALIZATORUL 35—8 DEPUS ÎN TREI STRATURI ÎN CONVERTOR

	Timpul de reducere zile
Șarjă completă de catalizator 35—4	4—5
Primul strat de catalizator 35—8	2,5—3,5
Cel de-al doilea strat de catalizator 35—8	2,0—2,5
Șarjă completă de catalizator 35—8	1,0—1,5

Instalația firmei ICI din localitatea Billingam produce acest tip de catalizator de 50 de ani. Evident că în acest interval de timp au avut loc o serie de îmbunătățiri, ca urmare a activității proprii de cercetare și experienței în operarea propriei instalații de sinteză a amoniacului.
Catalizatorul de sinteză a amoniacului se oferă sub forma a două sorturi comerciale: 35—4 și 34—8, ultimul fiind în dezvoltare.

Sortul 35—4. Este o formă neredusă, pentru sinteza NH_3, granulele de catalizator au formă neregulată, curg liber, sînt bazate pe magnetită activată cu cantități mici de K, Al_2O_3, argilă. Există urme și de alți catalizatori bazici. În timpul reducerii catalizatorului, operație care durează 4—5 zile, alumina se dizolvă și lasă o structură poroasă în masa de catalizator (formată din cristale de fier). Prezența K crește activitatea Fe. Argila și alți promotori bazici reacționează cu Si (prezent ca SiO_2), pentru a forma silicați care protejează K și care, altfel, ar fi reacționat el cu silicea și și-ar fi pierdut rolul de promotor.

Viteza de reacție maximă este limitată de procesul de difuziune a NH_3 format prin porii catalizatorului. Extinderea procesului de difuziune depinde de volumul porilor, de raza porilor și de dimensiunile particulelor. De pildă, activitatea catalizatorului descrește cu creșterea dimensiunilor particulelor.

Catalizatorul se livrează în gama de dimensiuni de 1,5—3,0 mm și 12—21 mm. Scăderea activității în timp, depinde de condițiile de operare, specifice instalației. În condiții normale, viața catalizatorului este cuprinsă între 5 și 10 ani. Dacă hidrogenul folosit în reacția de reducere este de natură electrolitică, viața catalizatorului poate ajunge la 21 de ani. Flexibilitatea catalizatorului înseamnă că el poate fi operat la temperaturi de 350—530°C și la presiuni de 100—600 bari. Limita inferioară de temperatură este determinată de factori cinetici și, mai ales, de temperatura de „aprindere" a reacției. Operarea la temperaturi ridicate poate să ducă la sinterizarea catalizatorului, ceea ce se regăsește în reducerea duratei de viață a acestuia. Catalizatorul este rezistent la fluctuații accidentale de temperatură de peste 550°C. Catalizatorul 35—8 este o formă preredusă a catalizatorului 35—4: timpul necesar reducerii unei șarje de catalizator 35—4 este de 4—5 zile.
Limitele de variație a parametrilor procesului de reducere sînt redate în tabelul 1.
Alegerea catalizatorului în formă preredusă poate fi făcută din mai multe motive: reducerea este dificilă la unele instalații, din cauza fluxului neuniform de gaz de reducere, deci, din cauza imposibilității asigurării omogenității întregii șarje.

Nitrogen, nr. 171, ian-febr. 1988, p. 35.
G.M.

Rolul magneziului în agricultură

Magneziul este recunoscut ca unul din cele 9 sau 10 elemente esențiale pentru viața, creșterea și nutriția plantelor.
Magneziul este prezent în toate țesuturile plantei, dar se concentrează, îndeosebi, în frunzele verzi, semințe, fructe și în lăstari. El acționează ca un catalizator în reacțiile enzimatice ale plantelor fiind implicat în procesul de respirație al plantelor, de oxidare a CO la CO_2 și de formare a apei. Magneziul are un rol important în acțiunea enzimelor la sinteza clorofilei. Mg nu este foarte mobil în interiorul plantei, dar este necesar să fie prezent în sol, în timpul creșterii plantei.
Recoltele cu deficiență în Mg se recunosc după culoarea galbenă a frunzelor. Cînd se constată lipsa Mg în sol se adaugă acestuia $MgSO_4$ și MgO distribuite în compoziția îngrășămintelor chimice convenționale. Cercetările recente au arătat că $MgSO_4$ este forma cea mai potrivită pentru aplicare, deoarece această substanță se dizolvă ușor în umiditatea din sol, în timp ce MgO trebuie adus într-o formă solubilă prin reacție cu acizii din sol.
Produsul comercial Tecmangam, realizat în S.U.A., este $MgSO_4$, cu un conținut de 27—28% Mg și 75—76% SO_4. Acest produs poate fi folosit, atît în agricultură, cît și în hrana păsărilor și a animalelor domestice. Se oferă ambalat în saci, ca pulbere ce curge ușor. A fost testat în agricultură timp de 50 de ani.
Instalația industrială a firmei Industries Sulfamex SA are capacitatea de fabricație de 21 000 t/an, cu posibilitatea de a ajunge la 36 000 t/an.

Fertilizer International, nr. 259, mart. 1988, p. 20.
G.M.

Desulfurarea gazelor reziduale printr-un procedeu electrochimic

În Egipt, recent s-au făcut cercetări privind oxidarea electrochimică a bioxidului de sulf într-un strat fluidizat de grafit. În celulă (un container cilindric de un litru) s-a utilizat drept anod un strat de particule de grafit. Acestea au avut ca suport un disc de plumb, a cărui parte inferioară a fost izolată cu rășină epoxidică. O foaie de plumb cilindrică a fost utilizată drept catod și compartimentele, de catod și anod, au fost separate printr-o diafragmă de policlorură de vinil poroasă. Utilizînd acest aranjament, s-a obținut o conversie a SO_2 de 99 %.

Un stadiu mai avansat al cercetărilor în această privință îl reprezintă procedeul Ispra din Italia. Procedeul Ispra Mark XIII A îndepărtează bioxidul de sulf din fluxul de gaze prin spălare cu soluție apoasă care conține brom. Reacția dintre bioxidul de sulf, brom și apă produce acid sulfuric și acid bromhidric. O parte a soluției de spălare este apoi alimentată spre două trepte de concentrare, unde acidul sulfuric este concentrat la 95%. La această concentrație el este îndepărtat ca produs. Soluția de spălare care a rămas este alimentată la un electrolizor în care acidul bromhidric este descompus în elementele componente.

Hidrogenul este îndepărtat ca produs, iar bromul este reciclat.

Sulphur, nr. 193, nov.-dec. 1987, p. 37.

L.B

Procedeul SSPD de tratare a apelor acide

Tratarea apelor acide, de exemplu, de la rafinării pentru îndepărtarea hidrogenului sulfurat și a amoniacului se realizează, de obicei, prin stripare cu abur. Apoi, poate fi necesar să se trateze apa înainte de a fi înlăturată. Adesea, această fază finală o reprezintă un tratament biologic într-un reactor cu nămol activat, împreună cu alte fluxuri de ape. Totuși, acest sistem poate fi foarte sensibil la sulfurile din apele reziduale.

Pentru a înlătura problemele pe care le crează sulfurile în timpul tratării biologice, striparea în striperul de ape acide trebuie să fie foarte eficientă.

Îndepărtarea ultimelor urme de hidrogen sulfurat este totuși dificilă și este necesară o cantitate disproporționată de abur. Pentru înlăturarea acestor dificultăți, societatea Schell din Olanda a pus la punct un procedeu biologic în trei trepte, care poate tolera cantități mai mari de sulfuri sau de alți compuși.

Procedeul combină o singură predenitrificare a nămolului (SSPD) cu denitrificarea cuplată cu oxidarea sulfurilor și cu o tratare fizică (cum este striparea cu abur).

Prima fază (SSPD) este, în special, importantă acolo unde primul reactor din sistem funcționează în condiții anoxice (fără oxigen molecular), astfel încît sulfurile și o parte din substanțele cu carbon sînt oxidate. Al doilea reactor din sistem funcționează în condiții aerobice.

După cele două reactoare nămolul este îndepărtat în vasul de decantare. În zona aerobică, azotul organic și amoniacal sînt convertite în azotați prin hidroliză și nitrificare. Azotații sînt apoi convertiți la azot gazos prin denitrificare în zona anoxică în care sulfurile sînt oxidate în sulfați.

Sulphur, nr. 193, nov.-dec. 1987, p. 39.

L.B.

Un nou procedeu de obținere a bioxidului de clor

Bioxidul de clor, care se utilizează în special pentru obținerea pastei de hîrtie, se poate obține prin ,,L Process'', utilizînd o cantitate mai mică de acid sulfuric. Cloratul de sodiu reacționează cu acidul sulfuric pentru a da acid cloric și sulfat de sodiu. Prin reacția dintre acidul cloric și bioxidul de sulf se produc bioxid de clor și acid sulfuric. Consumul total de sulf este redus de la 0,74 la 0,33 t/t ClO_2.

Sulphur, nr. 193, nov.-dec. 1987, p. 37.

L.B.

Procedeul de cristalizare prin răcire în contracurent

Procedeul de cristalizare prin răcire în contracurent (CCCC) a fost pus la punct de societatea japoneză Tsukishima Kikai Co. Ltd. și constă din următoarele: într-o instalație cu volum mare există trei cristalizoare cu suprafață răzuită și un vas de purificare. Materialul care trebuie solidificat este alimentat în primul cristalizor. Soluția-mamă de la această treaptă curge apoi în al doilea și al treilea cristalizor, care funcționează la temperaturi mai scăzute succesiv.

Un flux rezidual care conține impuritățile introduse cu materialul alimentat este îndepărtat din al treilea cristalizor. Cristalele formate în cristalizoare sînt pompate înapoi în contracurent la fluxul soluției-mame și sînt separate, între cristalizoare, în hidrocicloane. Cînd cristalele ating prima treaptă de cristalizor ,,cald'', ele sînt trecute la baza vasului de purificare, unde sînt topite. O porțiune din materialul topit este extrasă ca produs finit, iar restul curge înapoi în vasul de purificare ca reflux. Acest contact în contracurent dintre cristale și produs topit, în vasul de purificare, face să se obțină un produs foarte pur.

Acest procedeu are următoarele avantaje: reduce cheltuielile de investiție, este suficient de flexibil pentru a putea fi utilizat atît în instalații mari, cît și în instalații mai mici și, în comparație cu procedeele de cristalizare convenționale, necesită mai puțină răcire. De asemenea, în unele cazuri, se pot utiliza unele echipamente de cristalizare existente sau se poate extinde capacitatea instalației în limitele permise de instalația frigorifică instalată.

Nitrogen, nr. 170, nov.-dec. 1987, p. 37.

L.B.

•cooperare-dezvoltare

Societatea INCITEC Ltd. a anunțat că va investi 27 mil. dolari pentru extinderea instalației de fabricare a azotatului de amoniu de la complexul din apropiere de Newcastle, Australia. Extinderea constă în construirea unei noi instalații pentru producerea acidului azotic cu o capacitate de 66 000 t/an și a unei instalații de granulare a azotatului de amoniu.

Nitrogen, nr. 170, nov.-dec. 1987, p. 12.

L.B.

Societatea JCIC din Jilin, R. P. Chineză, construiește o nouă instalație pentru producerea acidului azotic, cu o capacitate de 800 t/zi. Grupul compresor va fi furnizat de societatea Sulzer—Escher Wyss din Elveția. Instalația va fi terminată la sfîrșitul acestui an.

Nitrogen nr. 170, nov.-dec. 1987, p. 13.

L.B.

În Australia, la Blackall, societatea Denison Resources Ltd. va construi o instalație pentru producerea azotatului de amoniu, care va avea o capacitate de 110 000 t/an. Cea mai mare parte a producției va fi perlată, iar 20 000 t/an vor fi produse ca soluție de azotat de amoniu. Costul total al proiectului va fi de 70 mil. dolari australieni.

Nitrogen, nr. 170, nov.-dec. 1987, p. 12.

L.B.

Societatea Cdf. Chimie va investi 320 mil. franci francezi pentru a construi două noi instalații la Rouen. Acestea includ o instalație pentru fabricarea acidului azotic cu o capacitate de 330 000 t/an (acid 100%) și una pentru producerea azotatului de amoniu, cu o capacitate de 500 000 t/an. Noile instalații vor fi construite de Societé Chimique de la Grande Paroisse și vor fi terminate în anul 1989.

Nitrogen, nr. 170, nov.-dec. 1987, p. 13.

L.B.

Complexul de îngrășăminte Abu Qir al societății Abu Qir Company for Fertilizers and Chemicals Indus-

tries din Egipt va fi extins.
Astfel se va construi o instalaţie pentru fabricarea amoniacului cu o capacitate de 254 000 t/an o instalaţie pentru fabricarea acidului azotic cu o capacitate de 594 000 t/an, şi o instalaţie pentru producerea azotatului de amoniu cu o capacitate de 760 000 t/an. Complexul va fi terminat în 36 de luni.
Nitrogen, nr. 170, nov.-dec. 1987, p. 13.
L.B.

Societatea Roshtriya Chemicals and Fertilizers Ltd. va reamenaja instalaţia sa de producere a amoniacului de la Trombay, India. Aceasta se bazează pe procedeul Haldor Topsoe de reformare cu abur. După reamenajare, instalaţia va produce 288 t/zi N. Proiectul va fi terminat în 36 luni.
Nitrogen, nr. 170, nov.-dec. 1987, p. 14.
L.B.

La Immingham, Anglia, societatea Norsk Hydro Fertilizers Ltd. este în curs de a termina noua instalaţie pentru producerea acidului azotic cu o capacitate de 495 000 t/an. Instalaţia a costat 30 mil. dolari. Un proiect mai mare, mai include şi construirea unor instalaţii pentru producerea azotatului de amoniu lichid şi granular.
Nitrogen, nr. 170, nov.-dec. 1987, p. 14.
L.B.

Societatea Scottish Agricultural Industries va termina în curînd instalaţia sa de producere a îngrăşămintelor NPK de la Leith, Anglia. Această instalaţie va funcţiona în comun cu instalaţia de producere a superfosfatului triplu, cu o capacitate de 76 000 t/an P_2O_5, care a fost terminată de curînd, ceea ce va da o mai mare flexibilitate complexului SAI.
Phosphorus and Potassium, nr. 152, nov.-dec. 1987, p. 10.
L.B.

În Turcia, societatea Turke Arab Gubre va construi un nou complex de îngrăşăminte, care va cuprinde o instalaţie pentru fabricarea CAN cu o capacitate de 1 500 t/zi, o instalaţie pentru fabricarea acidului azotic cu o capacitate de 1 200 t/zi şi o instalaţie pentru producerea DAP cu o capacitate de 1 400 t/an. Complexul va intra în funcţiune în 1989/1990.
Phosphorus and Potassium, nr. 152, nov.-dec. 1987, p. 10.
L.B.

Instalaţia de producere a acidului fosforic, cu o capacitate de 143 000 t/an P_2O_5, de la Polici, R. P. Polonă, va intra în funcţiune în acest an. Producerea îngrăşămintelor NPK va începe imediat după aceea, instalaţia avînd o capacitate de 823 000 t/an şi furnizînd aproape 1/3 din necesarul intern al R. P. Polone.
Phosphorus and Potassium, nr. 152, nov.-dec. 1987, p. 10.
L.B.

Societatea Tanzania Fertilizer Co. va investi 20 mil. dolari în complexul de la Tanga pentru a construi o nouă instalaţie de fabricare a acidului sulfuric, pentru modernizarea instalaţiei de fabricare a acidului fosforic cu o capacitate de 27 000 t/an P_2O_5 şi pentru îmbunătăţirea instalaţiei de producere a îngrăşămintelor NPK şi de amestecare asociate.
Phosphorus and Potassium, nr. 152, nov.-dec. 1987, p. 11.
L.B.

Instalaţia de producere a îngrăşămintelor nitrofosfatice de la Weizizhen, R. P. Chineză, cu o capacitate de 930 000 t/an, a intrat în funcţiune. Ca materie primă se utilizează rocă fosfatică locală, iar produsul obţinut va fi utilizat pentru obţinerea îngrăşămintelor NPK care vor economisi pînă la 100 mil. dolari/an prin reducerea importului.
Phosphorus and Potassium, nr. 152, nov.-dec. 1987, p. 12.
L.B.

În Japonia, la Mizushima, societatea Asahi Chemical Industry Co. construieşte o nouă instalaţie pentru producerea răşinilor poliacetalice, care va intra în funcţiune în acest an. Astfel, societatea va ajunge să producă 15 000 t/an răşini poliacetalice. În total, această societate produce 35 000 t/an copolimeri şi homopolimeri
Informations Chimie, nr. 286, 1987. p. 118.
L.B.

Societatea China American Petrochemical Co. are intenţia de a construi a treia instalaţie pentru producerea acidului tereftalic pur. Ea va adauga o capacitate de 250 000 t/an la capacitatea existentă a societăţii, ajungînd astfel la 750 000 t/an. Noua instalaţie va intra în producţie în anul 1989 şi se va baza pe un procedeu al societăţii Amoco.
Informations Chimie, nr. 286 1987, p. 118.
L.B.

Societatea China American Petrochemical Co. are intenţia de a construi a treia instalaţie pentru producerea acidului tereftalic pur. Ea va adauga o capacitate de 250 000 t/an la capacitatea existentă societăţii. ajungînd astfel la 75 000 t/an. Noua instalaţie va intra în producţie în anul 1989 şi se va baza pe un procedeu al societăţii Amoco
Informations Chimie, nr 286, 1987, p. 118.
L.B.

BIOTEHNOLOGIE

Biomimetism. IV. Sisteme enzimatice

Unul dintre domeniile cele mai bine conturate şi, deci, dintre cele mai bine studiate, în care se pot urmări manifestările biomimetismului, este enzimologia. La nivelul acestor biosisteme, raporturile dintre agentul de bioconversie şi substrat au fost studiate sub multiple aspecte, pornind atît de la dorinţa de cunoaştere, cît şi de la necesitatea de a dirija procesele enzimatice recunoscute ca fundamentale pentru organizarea biosistemelor, în general. De fapt, studierea sistemelor enzimatice reprezintă studierea materiei vii la cel mai accesibil nivel de structurare al său — nivelul molecular. Acest nivel reprezintă un optim momentan de cunoaştere şi deci, reprezintă punctul cel mai accesibil de contact pentru cunoştinţele noastre. La un nivel inferior, adică submolecular şi atomic, gradul de incertitudine ar fi fost foarte mare, cunoştinţele asupra structurii atomului fiind în momentul de faţă foarte reduse şi insuficiente pentru o confruntare cu problema structurii biosistemelor. În privinţa unor probleme de metabolism mineral, în momentul de faţă, se ridică întrebări la care este dificil de răspuns. Treapta superioară de structurare a biosistemelor, nivelul celular, este o etapă calitativă de evoluţie foarte avansată. La nivelul său, manifestările caracteristice vieţii sînt specific realizate, iar structurile materiale care le realizează ating o structură complicată. Este deci, evident că între ceea ce în mod tradiţional constituie nivelul caracteristic materiei inanimate — nivelul atomic — şi ceea ce constituie nivelul cel mai reprezentativ al vieţii — nivelul celular — nu rămînea demersului nostru cognitiv decît intermediarul nivel molecular la a cărui altitudine se etalează fenomenul atît de caracteristic al desfăşurării proceselor enzimatice. Caracterizat în mod esenţial, prin însăşi existenţa funcţiei lor catalitice, de un gen cu totul nou de desfăşurare orientată a reacţiilor chimice, deci cu o structură dinamică tipică, domeniul organizării enzimatice a reacţiilor biosistemelor oferă posibilităţi certe de interpretare. Este foarte adevărat că reacţiile enzimatice constituie, la rîndul lor, un domeniu foarte vast, fiind de foarte multe tipuri, clasificabile, separabile după o serie de criterii aparent bine distincte, cum ar fi: sensul reacţiei catalizate (biosinteză sau biodegradare), locul desfăşurării în raport cu celula (intracelulare sau extracelulare), poziţia într-o anumită cale metabolică (determinante sau nu pentru viteza de reacţie globală), felul în care acţionează în cadrul celulei (enzime libere sau enzime legate), poziţia în raport cu un anumit metabolism (sisteme monoenzimatice sau polienzimatice, acestea putînd fi încapsulate sau neîncapsulate) etc. Aceasta uşurează mult activitatea depusă pentru înţelegerea sensului în care au loc procesele enzimatice şi ajută, totodată, la precizarea a numeroase aspecte referitoare la mecanismul de acţiune a acestor foarte importanţi catalizatori, care sînt enzimele. Totuşi, direcţia cea mai logică şi cea mai exploatată în studiul reacţiilor enzimatice a fost dominată de concepţia existenţei unei legături cauzale între structura unei anumite enzime şi substratul său. Acest punct de vedere este în realitate ceva mai complex şi, de aceea, necesită o prezentare puţin mai nuanţată, în sensul că noţiunii de substrat este necesar să i se aducă un anumit corectiv. În general, substratul este considerat compusul care constituie obiectul acţiunii catalitice orientate a unei enzime. În opoziţie cu acesta, rezultatul material al transformării enzimatice este definit ca produs de reacţie. Pînă la acest punct, paralelismul cu procesele neenzimatice, caracteristice materiei inanimate, catalizei abiotice, este vizibil.

Ca şi în cazul catalizei generale, există şi în cazul biocatalizei o anumită posibilitate de a aplica acest tip de desfăşurare a procesului (catalitic, biocatalitic) proceselor reversibile. Numai că în cazul proceselor biocatalitice numărul proceselor reversibile este atît de mare, încît biocataliza este în marea majoritate a situaţiilor biocataliza proceselor reversibile. Desigur, anumite principii (cum ar fi legea acţiunii maselor) se aplică în această situaţie (însă admiţînd corective substanţiale). Acest lucru, destul de evident şi, totodată, interesant pentru specificul biocatalizei, are, deocamdată, pentru ceea ce se urmăreşte, o consecinţă deosebit de importantă, şi anume aceea legată de definirea partenerilor de reacţie în funcţie de sensul desfăşurării ei. Cu alte cuvinte, substratul procesului direct va avea un anumit caracter de produs de reacţie pentru procesul invers, după cum pentru produsul de reacţie al procesului direct va exista în procesul invers un anumit caracter de subtrat. În general, admiţînd conversia enzimatică a unui produs oarecare A într-unul B, conform schemei:

$$A \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} B$$

În sens direct ($A \rightarrow B$ sau 1), A va avea $m\%$ caracter de substrat, iar B va avea $o\%$ caracter de produs de reacţie, în timp ce în sens invers ($B \rightarrow A$ sau 2), A va avea $n\%$ caracter de produs de reacţie iar B va avea $p\%$ caracter de substrat. Aşa cum reiese din cele menţionate, din complementaritatea sensurilor rezultă că $m + n = o + p$, adică cele două calităţi substrat — produs de reacţie sînt complementare. Desigur, se mai impun precizările că: $m > n$ iar $o > p$ şi că diferenţele $m - n$ şi $o - p$ sînt egale.

Insistînd asupra acestor aspecte legate de reversibilitatea majorităţii proceselor enzimatice, se recunoaşte importanţa reversibilităţii în biocataliză, dar în mod special se subliniază participarea masivă la definirea proceselor enzimatice prin mecanism tocmai prin noţiunea — principiu de complementarism. Complementarismul constituie, pentru structurile biosistemelor, manifestarea cea mai caracteristică de biomimetism şi, totodată, de biocompatibilitate. Biocomplimentarismul a fost dezvoltat în structura biosistemelor chiar şi în situaţii care se refereau numai la partenerii interni. De regulă, şi cu atît mai mult în cazul enzimelor, se vorbeşte de complementarismul unui element abiotic (substrat) şi al unui component biotic (enzimă) ca o expresie a reflectării mediului în structura biosistemului. Există, însă, în structura biosistemului, chiar la nivelurile acelulare (viruşii), „in nuce", un principiu mult mai general al complementarismului, un autocomplementarism: cazul celor două fire de ADN ale unui duplex. În acest caz, molecula de ADN îşi este ei însăşi complementară. Şi trebuie să se remarce în această situaţie că este un complementarism desăvîrşit, în sensul că cele două elemente se oglindesc reciproc în aceeaşi măsură. De la această stare de perfect echilibru există abateri foarte mici după legi de o enormă importanţă, dar foarte puţin cunoscute, dintre care se menţionează principiul reflectării generale (reflectarea se face şi purină — pirimidină, dar şi triplet — triplet, de fapt anteprilet). De asemenea, se menţionează principiul reflexiei echilibrate, care se aplică în ambele situaţii: numărul legăturilor de hidrogen donar — acceptor şi acceptor-donar pentru un segment duplex este egal pentru cele două catene. Un asemenea principiu care în generalitatea lui nu

menajează nici structurile acizilor nucleici, evident nu putea să nu se aplice și sistemului enzimă — substrat, cu deosebirea că simetria procesului și structurilor este modificată. În cazul substratului, element care aparține în mod hotărît mediului indiferent, dacă acesta ajunge în ambianța celulară, funcția de obiect al reflexiei este foarte accentuată. De fapt, trebuie făcută un efort apreciabil de mentalitate pentru a mai concede substratului și funcție de reflexie (și, totuși, în mod logic va trebui să se admită și această situație). Enzimei îi revine automat funcția de oglindire a structurii substratului. Acest fapt se realizează prin formarea unor structuri care să reproducă invers forma substratului sau a ceea ce este caracteristic acestuia pentru procesul enzimatic. Cu alte cuvinte, se regăsește ideea modelului broască — cheie pentru sistemul enzimă — substrat. Această concepție la început simplă, redusă la simpla stereospecificitate generală, nediferențiată, a fost abandonată succesiv în favoarea unor modele din ce în ce mai rafinate, dar care nu au făcut altceva decît să amelioreze progresiv modelul unui mecanism reflectoriu. Acest concept de o mare perenitate constituie prima și cea mai importantă recunoaștere a aplicării principiului biomimetismului în cazul reacțiilor enzimatice. Din punctul de vedere al structurii enzimelor, biomimetismul comportă anumite etape succesive, conform celor mai importante momente ale reflectării.

În afara afinităților generale ale substratului față de enzimă (care pot face și ele obiectul unui anumit tip de complementarism), există, cel puțin pentru moleculele de substrat mai complicate, un prim complementarism, o primă reflectare, un prim act biomimetic, în existența situsului de combinare. Aceasta poate să se confunde sau nu cu situsul catalitic, după cum substratul are o materialitate mai redusă (masa moleculară mai mică) sau mai accentuată (masă moleculară mai mare). În acest moment, la situsul de combinare începe reflexia, substratul este ataşat enzimei. Acest fapt este realizat de structura materială a situsului, care constituie negativul zonei de combinare a substratului. Cel de-al doilea moment, și adesea ultimul, al reflectării este situsul catalitic. Aici are loc reacția enzimatică și ea se realizează, de asemenea, tot prin mimarea structurii zonei reactive, care este exploatată diferențiat de către substrat. Uneori, cînd substratul nu are o masă moleculară suficientă separării celor două funcțiuni (de legare și de conversie), adică la aceea ce am numi „substrat punctiform", sistemul enzimatic face eforturi de a separa cele două funcții în două momente succesive. De cele mai multe ori, în asemenea situații enzima folosește o structură specializată asociată, care să accentueze trăsătura necesară a substratului: coenzima. Aceasta are funcțiuni de reflectare deosebit de active. În anumite situații, procesul reflexiei, al desfășurării reacției enzimatice, poate avea sau nu sens. Acest lucru îi este atribuit enzimei de anumite structuri care validează sau anulează calitatea de oglindă activă a enzimei. Este vorba de efectorii (activatori sau inhibitori) alosterici. Acest caz reprezintă situația fericită a delimitării nete, vizibile, între începutul și sfîrșitul procesului, adică limitarea evidentă a procesului biomimetic. În multe situații, studiul substratului a creat tentația explicării procesului biomimetic pornind exclusiv de la structura acestuia. Totuși, în unele situații, structura sistemului enzimatic a putut fi examinată cu consecințe foarte importante pentru aplicarea biomimetismului în enzimologie. O asemenea situație trebuie căutată în domeniul enzimelor care acționează asupra unor substraturi macromoleculare. Acestora le sînt caracteristice anumite legități care se încadrează în legile generale ale structurii și funcționării enzimelor, dar dezvoltă în mod deosebit anumite aspecte, situație care se întîlnește în cadrul sistemelor enzimatice care degradează celulozele pînă la glucoză. Important pentru aceste sisteme polienzimatice este faptul că permit sesizarea în actul biomimetic a recunoașterii de către enzime a principiilor fundamentale ale structurii substratului. Acestea se reflectă vizibil în structura strict paralelă a sistemului enzimatic. Chiar și secvențialismul procesului enzimatic este în acest caz edificator.

De multă vreme se recunosc celulozei anumite grade, sau ordine, de structurare, care ar fi putut fi numite didactice, dacă ele nu ar fi primit confirmarea unor procese naturale. În ordinea descrescătoare a complexității lor, acestea ar fi: a) organizarea supermoleculară a celulozei, care implică foarte numeroase legături de hidrogen între macromoleculele celulozice, cu formarea unui edificiu macropseudocristalin; b) organizarea macromoleculară a celulozei, care implică încatenarea a numeroase molecule de glucoză prin legături 1,4-ß-glicozidice; c) organizarea monomeră a celulozei, care implică existența unității binare a celobiozei (care prezintă comportare cristolografică — perioadă de identitate — proprie). Paralel cu această concepție asupra structurii celulozice și confirmînd-o, apare „concepția" structurală a tuturor sistemelor celulazice naturale, a căror structuri se dezvoltă după aceleași principii. Astfel, toate sistemele naturale dezvoltă o componentă celulazică numită C_1, care are rolul de a dezagrega structurile supermoleculare ale celulozei. Desfăcînd legăturile de hidrogen sau, legături 1,4-ß-glicozidice, această componentă enzimatică sau activitate enzimatică reflectă structura supermolaculară a celulozei și constituie o confirmare naturală a justeții concepției asupra structurii celulozei.

Următoarea componentă enzimatică sau activitatea enzimatică este numită C_x. Ea se adresează structurii macromoleculare a celulozei și, indiferent dacă acționează endoglicozidazic, reducător exo sau nereducător exo-glicozidazic (faptul este, de asemenea, neimportant pentru principiul discutat), realizează scinderea moleculei celulozice la oglimoneri sau chiar la celobioză. Această enzimă sau activitate enzimatică reflectă structura macromoleculară a celulozei și își încetează activitatea odată cu abolirea acesteia (formarea celodextrinelor, celobiozei). În fine, ultima componentă, celobiaza, reflectă structura monomerică a celulozei în existența celobiozei. Considerarea celobiozei ca monomer celulozic își află o desăvîrșită confirmare în existența celobiazei ca ultim component al sistemelor celulazice. Deși sistemele celulazice manifestă o mare complexitate, acest fapt, în loc să împieteze, din contră, are efecte pozitive asupra manifestării biomimetismului, care, după cum se observă, este foarte evident în această situație. Faptul că între componente există interferențe de activități enzimatice și uneori treceri practic continue nu anulează, ci, dimpotrivă, subliniază procesul reflexiei mimetice. Complementarismul substrat — produs de reacție se amplifică în cazul de față prin factorul suplimentar al secvențializării, dar aceasta nu face decît să constituie un mijloc de ridicare a integrității și, mai ales, a integralității sistemului.

M. ZAMFIR

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Dependența de temperatură a compresibilității adiabatice, vitezei sunetului și impedanței acustice periferice a amestecului apă—ciclohexanonă. Operînd la temperaturi între 36 și 77°C s-au măsurat densitățile și vitezele sunetului în soluții apoase, la diverse concentrații de ciclohexanonă; s-a dedus relația care există între temperatură și compresibilitatea adiabatică minimă, viteza maximă a sunetului și impedanța acustică specifică. S-au evaluat contribuțiile structurii la deplasările constatate în valorile proprietăților măsurate și s-a constatat că acestea sînt negative și cresc cu concentrația. Rezultatele indică faptul că, la temperaturi ridicate, ciclohexanona se comportă ca o substanță care produce ruperi în structură.

RAMANJAPPA, T. și RAJAGOPAL, E., Can. J. Chem., **66**, nr. 3, mart. 1988, p. 371—373.

T.S.

Căldurile de transport și capacitățile calorice de transport ale unor electroliți apoși. S-a studiat difuziunea termică a unor soluții apoase de NaCl, KCl, $MgCl_2$, $BaCl_2$, $MgSO_4$ și $CuSO_4$ (0,05 m) conținute în porii unei diafragme de sticlă sinterizată. În acest scop a fost proiectată și construită o celulă specială. Valorile căldurilor de transport obținute experimental au fost comparate cu cele disponibile în literatură, făcînd apel la tehnici independente.

SANYAL, S. K. și MUKHERJEE, A. K., Can. J. Chem., **66**, nr. 3, mart. 1988, p. 435—438.

T.S.

Schimb de ion prototropic în procese electrochimice. Se face o trecere în revistă a mecanismului prototropic al migrării protonului, mobilității extreme a protonului, vitezei relative de transport a protonului în soluții acide și bazice și, de asemenea, a funcției de depolarizare proton-selectivă a acestor soluții în condiții specifice. Sînt prezentate unele aplicații practice ale acestor principii la descompunerea electrochimică a sulfatului în procese industriale, conducînd la formarea sării sulfat, în care restricția mobilității protonului permite regenerarea acidului sulfuric într-un sistem cu reciclu, fără deșeuri.

KERT, J., Hung. J., Ind. Chem., **15**, nr. 4, 1987, p. 435—452.

T.S.

Asupra relației dintre echilibrul fizic și chimic în absorbția gazelor. Este prezentată o analiză teoretică asupra absorbției gazelor printr-o reacție chimică reversibilă instantanee, în fază lichidă. S-a arătat că procesul este echivalent cu absorbția fizică în ceea ce privește cantitatea totală de substanță absorbită, diluată fizic și reacționată chimic. La interfață se stabilește un echilibru între substanța absorbită în faza gazoasă și cantitatea totală din lichid, cu constanta de echilibru generalizată, care arată conexiunea dintre echilibrul fizic și chimic și dependența de concentrația substanțelor care reacționează.

BOYADJIEV, CHR., Hung. J. Ind. Chem., **15**, nr. 4, 1987, p. 479—484.

T.S.

Limitări termodinamice la sinteza de alcooli superiori pe catalizatori modificați pentru producerea de metanol. Sinteza directă a metanolului și a alcoolilor superiori din oxid de carbon și hidrogen conduce la distribuții similare de produse cu catalizatori pentru sinteza de metanol modificați cu promotori alcalini, anume sisteme catalitice pe bază de Cu (la temperatură joasă) și Zn-Cr-O sau Mn-Cr-O (la temperatură ridicată). Produsele principale ale reacției sînt metanol, alcooli primari cu catenă ramificată și CO_2; în mai mică măsură s-a observat formarea de hidrocarburi, aldehide, esteri și cetone. Deși natura și distribuția produselor este controlată de caracteristicile catalizatorului și factorii cinetici, unele din reacții care se produc în sistemul reactant, complex, se produc în condiții de echilibru chimic. În articol se prezintă o discuție cu privire la reacțiile cuprinse în sintezele de alcooli superiori care sînt limitate de echilibrele peste catalizatori pentru producerea de metanol, la temperatură joasă și la temperatură ridicată. Scopul a fost raționalizarea comportării diferite a sistemelor catalitice în lumina influențelor condițiilor de reacție (temperatură, presiune, timp de contact, compoziția alimentării) asupra limitărilor termodinamice. S-a constatat că asemenea limitări influențează conținutul de metanol, apă, aldehide și esteri din produse, sînt instrumentul de raționalizare la alegerea optimă a condițiilor de lucru și a soluțiilor legate de proces ca și a diferențelor notate la comportarea catalizatorilor modificați pentru sinteza metanolului, care lucrează la temperatură scăzută și la temperatură ridicată, și sînt relevante pentru înțelegerea cineticii sintezei de alcooli superiori. Date experimentale au arătat că echilibrele CO/H_2O influențează în mod semnificativ viteza de formare a alcoolilor superiori, astfel încît se realizează o cuplare între cinetica reacțiilor și termodinamica ce guvernează reacția apă—gaz deplasată.

TRONCONI, E. și FORZATTI, P., Chim. Ind. (Milano), **70**, nr. 4, apr. 1988, p. 66—70.

E.B.

Mecanismul carboxilării ciclohexanonei cu dioxid de carbon catalizată de 1,8-diazabiciclo [5,4,0] undec-7-enă. O serie de reacții de fixare de CO_2 catalizate de o bază sînt aplicate în chimia organică. În aceste reacții, compuși conținînd metilen activ sînt transformați în acizi carboxilici. Dintre bazele folosite se găsește și 1,8-diazabiciclo [5,4,0] undec-7-ena, DBU. Autorii au studiat viteza reacției de carboxilare în funcție de concentrația de DBU în dimetilsulfoxid. Se conclude că reacția de carboxilare este de ordinul unu atît față de [ciclohexanonă] cît și față de [DBU]. Ea urmează de asemenea o cinetică de ordinul unu în raport cu presiunea de CO_2 în domeniul 50—400 torr. Sînt discutate cele două mecanisme posibile ale reacției de carboxilare. Se sugerează că această reacție are loc prin intermediul reacției dintre CO_2 dizolvat în dimetilsulfoxid și anionul de ciclohexanonă și nu prin reacția între aductul de CO_2 cu DBU și ciclohexanonă. Formarea anionului de ciclohexanonă prin reacția între ciclohexanonă și DBU a fost verificată cu ajutorul spectrului în UV a unei soluții de DBU și ciclohexanonă.

MORI, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., **61**, nr. 2, febr. 1988, p. 435—439.

E.B.

Cinetica oxidării unor cetone alifatice cu bromamină T în mediu acid. Ca o parte a studiului cu privire la oxidarea diferitelor substraturi de către bromamide, autorii au analizat cinetica oxidării cetonelor alifatice 2-propanona, 2-butanona, 2-pentanona, 3-pentanona și 4-metil-2-pentanona de către bromamina T (N-brom-*p*-toluensulfonamida), BAT, în prezență de acid percloric, la 30°C. Dependența de ordinul unu a vitezei de [cetonă] și [H+] și de ordinul zero față de [BAT] arată mecanismul reacției. Schema reacțiilor conduce la legea vitezei:

$$-\frac{d[BAT]}{dt} = \frac{2k_1k_{-2}}{k_{-1} + k_2}\,[\text{cetonă}][H^+]$$

care concordă cu stoichiometria observată și ordinele cinetice. Efectul dielectric pozitiv indică o dispersie de sarcină în stare de tranziție mergînd spre o reacție ion—dipol și este de asemenea în concordanță generală cu privire la influența lui asupra echilibrului ceto-enolic. Enolizarea catalizată acid a cetonei este considerată etapa determinantă de viteză; au fost calculați coeficienții vitezei de enolizare. Pe baza unor studii în amestecuri H_2O—D_2O au fost calculați factorii de fracționare izotopică. Temperatura izocinetică de 320 K indică entalpia ca factor de control.

MAHADEVAPPA, D. S. și SWAMY, P., Bull. Chem. Soc. Jpn., **61**, nr. 2, febr. 1988, p. 543—547.

E.B.

Copolimerizarea combinațiilor alilice cu anhidridă maleică. Pe baza unor considerente teoretice cu privire la copolimerizarea monomerilor capabili să formeze combinații complexe cu anhidridă maleică, s-a propus o ecuație generală pentru viteza copolimerizărilor de acest tip, ca și variantele acestei ecuații pentru cazul unui monomer dialilic ce conține două

duble legături cu reactivitate egală. Pentru rezolvarea acestor ecuații s-a elaborat un algoritm. Pe baza datelor experimentale s-au determinat valorile constantelor de viteză pentru reacțiile elementare de creștere a lanțului macromolecular pentru sistemul bis-alilcarbonat al dietilenglicolului (monomerul 1) — anhidridă maleică (monomerul 2). Cunoașterea acestor constante permite ca, pentru prima dată în studierea vitezei globale a procesului de polimerizare, să se ia în considerație contribuția fiecărei reacții elementare de creștere a lanțului de polimer.

ZAIȚEV, IU. S., BOIKO, N. N., ALEXEEV, N. N., ZAIȚEVA, V. V. și SMIRNOV, IU. I., Polimery, 33, nr. 2, febr. 1988, p. 51—54.

T.A.

Studiul activității catalizatorului Fe_2O_3. Activitatea de dehidrogenare a catalizatorului oxid feric depinde de mai mulți factori. S-au investigat condițiile de descreștere a activității catalitice în reacția de dehidrogenare a etilbenzenului. S-a constatat că fazele oxidului joacă un rol important în activitatea catalitică; fazele α- și γ-Fe_2O_3 prezintă activitate catalitică, în timp ce faza Fe_3O_4 pare să fie inactivă. Se recomandă atît pentru activare cît și pentru regenerare, tratamentul cu azot sau aer umed; tratamentul cu hidrogen este nefavorabil. Rezultatele experimentale obținute la dehidrogenare sînt interpretate prin investigații analitice instrumentale.

GARDOS, GY. și MEZÖ, J., Hung. J. Ind. Chem., 15, nr. 4, 1987, p. 497—506.

T.S.

Amoxidarea unor compuși alchilaromatici la nitrili cu catalizatori V-Ti-O. În cazul catalizei eterogene, posibilitatea de a folosi același catalizator pentru sintezele unor clase de produse reprezintă un avantaj în ceea ce privește economicitatea procesului. În prezentul articol, autorii descriu cele mai importante rezultate obținute la studiul efectuat cu privire la verificarea posibilităților de folosire a aceluiași catalizator pentru sinteza diferiților nitrili aromatici, caracterizați prin prezența diverselor grupe funcționale la inelul aromatic, pe lîngă grupa — CN. Majoritatea cercetărilor au fost efectuate folosind toluen drept moleculă model, iar sistemul catalitic ales pentru studiu a fost pe bază de V-Ti-O. Se discută prepararea catalizatorului de V_2O_5 (faza activă) pe suport de TiO_2, precum și influența presiunii parțiale a amoniacului asupra amoxidării. Cercetările au fost extinse și asupra altor substraturi aromatice. S-au urmărit corelațiile dintre activitate/selectivitate și conținutul de V_2O_5 și dintre activitate/selectivitate și speciile de vanadiu prezente în catalizator. S-a constatat că, dintre diferitele specii de oxizi de vanadiu identificate, o specie redusă de V(IV) cauzează activarea compușilor alchilaromatici, în timp ce o specie oxidată este responsabilă pentru reacția nedorită de arderea amoniacului la azot. Modificarea conținutului global de oxid de vanadiu conduce la o variație a cantităților relative de diverse specii și deci la o variație a comportamentului catalitic. Structura cristalină a TiO_2 (deci metoda de preparare) influențează cantitatea de oxid de vanadiu care rămîne legat chimic de suprafața de TiO_2 în catalizatorul calcinat, determinînd astfel numărul de centre active.

CAVANI, F. și TRIFIRO, F., Chim. Ind. (Milano), 70, nr. 4, apr. 1988, p. 58—65.

E.B

CHIMIE ANALITICĂ

Determinarea spectrofotometrică a urmelor de dimetilsulfat. S-a elaborat o metodă de determinare a urmelor de dimetilsulfat în diferite materiale și în deșeurile de la fabricarea și utilizarea a $(CH_3)_2SO_4$. Metoda se bazează pe alchilarea tioureei în mediu neutru. Sarea de alchilizotiuroniu formată se hidrolizează apoi cu o soluție de hidroxid alcalin la mercaptidă și cianamidă. Prin acidulare se pune în libertate metilmercaptan, care se captează într-o aparatură specială confecționată în întregime din sticlă și se antrenează cu gaz inert sau cu aer într-o celulă de absorbție conținînd o soluție alcoolică standard a complexului unei sări mercurice cu difenilcarbazonă. Culoarea acestui complex variază cu cantitatea de mercaptan absorbită. Din determinarea spectrofotometrică a extincției se calculează pe baza unei curbe de calibrare, cantitatea de dimetilsulfat prezentă în probă.

JENIK, J., KACETL, L., Chem. Prům., 38, nr. 2, febr. 1988, p. 86—89.

T.A.

Analiza compușilor de interes farmaceutic, cu ajutorul spectroscopiei termomodulate. Se analizează o tehnică care permite (simultan cu tehnica derivativă) să se obțină informații despre complexitatea spectrului și proprietățile termale ale diferitelor probe de compuși farmaceutici. Se examinează cafeina și acidul ascorbic, prin tehnica respectivă, care se bazează pe sensibilitatea la temperatură a parametrilor spectrali (de exemplu poziția și lărgimea benzii caracteristice). Aparatura utilizată (care se reprezintă grafic) permite măsurarea termomodulării dinamice (DTMS) și termomodulării statice (STMS). Prima tehnică se efectuează făcînd să varieze temperatura probei în timpul spectrului, iar cea de-a doua tehnică exploatează capacitatea aparaturii de a măsura diferitele variații în două spectre la o temperatură aproape similară. Spectrele obținute se reprezintă sub formă grafică și lungimile de undă de absorbție identificativă pentru cafeină și acid ascorbic se prezintă grupate tabelar. Spectroscopia termomodulată permite să se efectueze măsurători asupra probei în stare solidă sau să se pună în evidență natura fizico-chimică a probei de analizat, prezentînd avantaj față de metoda clasică. De asemenea, interpretînd datele și modul cum se obțin la lungimea de undă, prin tehnica modulării, se poate obține coeficientul de sensibilitate al probei la variația tehnică și cînd se analizează structura fină a spectrului optic se pot recunoaște componentele într-un amestec.

VILLARI, A., FICARRA, P., FICARRA, R., VALENTI, G. și MONDIO, G., Boll. Chim. Farm., 26, nr. 8, aug. 1988, p. 317—325.

M.M.

Analiza dibenzodioxinelor și dibenzofuranilor policloruraţi în uleiuri minerale. Este descrisă o metodă analitică pentru separarea și determinarea policlorodibenzodioxinelor (PCDD) și policlorodibenzofuranilor (PCDF) în uleiuri minerale. Metoda poate fi aplicată curent diverselor produse: carburanți, uleiuri de motor de prelucrare a metalelor, uleiuri de transformator, agenți termici și bitumuri. Fracțiunea concentrată obținută după cinci etape (filtrare pe silicagel, repartiție lichid/lichid, extracție în mediu acid și separare cromatografică pe o coloană mixtă și pe oxid de aluminiu) conține toți izomerii de la tetra- la octo-PCDD/PCDF, cu un randament de peste 90%. Separarea componentelor din amestec a fost efectuată pe o coloană capilară de cuarț de 60 m. Determinarea prin G C /MS s-a făcut folosind ca standard intern compuși PCDD/PCDF marcați cu ^{13}C. Limita de detecție pentru componentele unitare variază între 0,1 și 0,5 mg/kg.

von KASHANI, D.T., Eordöl Erdgas Kohle, 104, apr. 1988, p. 178—182.

T.S

CHIMIE ANORGANICĂ

Prepararea unor particule coloidale organice de metal prețios. Au fost preparate particule de platină metalică din săruri de platină extrase într-un solvent organic. Prepararea s-a făcut prin reducerea acidului hexacloroplatinic (IV) extras într-un solvent organic (cloroform, izobutilmetilcetonă sau ciclohexan) dintr-o soluție apoasă de agent de extracție (clorură de dioctadecildimetilamoniu, clorură de trioctadecilmetilamoniu și oxid de trioctilfosfină). După extracție, concentrația de platină (IV) rămasă în soluție apoasă a fost determinată fotometric, prin metoda cu clorură de staniu. Raportul de extracție a fost calculat din diferența dintre concentrația inițială de Pt(IV) și cea rămasă în faza apoasă. S-a constatat că raportul de extracție crește în solventul organic odată cu creșterea concentrațiilor agentului de extracție și apoi devine constant. Extractele au fost reduse de formaldehidă sau benzaldehidă în prezență de apă și o bază (hidroxid de sodiu sau trietilamină), la 65°C. S-a dedus că prepararea particulelor

de platină într-un solvent organic necesită apă pentru uşurarea reducerii platinei (IV) cu formaldehidă sau benzaldehidă. Se consideră că reducerea platinei (IV) se produce la interfaţa între apă şi solvent organic şi că nucleul de platină se produce şi creşte repede la această interfaţă. Rezultă particule de platină cu diametre în domeniul 15—25Å. Metoda poate fi aplicată şi la obţinerea de particule din alte metale preţioase.

MEGURO, K., TORIZUKA, M. şi ESUMI, K., Bull. Chem. Soc. Jpn., **61**, nr. 2, febr. 1988, p. 341—345.

E.B.

Compuşi cu clustere de metale — Chimie şi importanţă II. Clustere cu atomi de elemente din grupele principale izolaţi, clustere mari de metale, fluxionalitate de clustere. Această parte a prezentei treceri în revistă tratează clustere conţinînd atomi izolaţi de elemente din grupele principale, cu clustere de înaltă nuclearitate şi fluxionalitate de clustere de metale. Este evident că atomii de elemente de grupele principale influenţează puternic geometria, stabilitatea şi reactivitatea clusterelor. Clusterele cu înaltă nuclearitate prezintă interes ca atare, datorită diversităţii structurilor adoptate, dar poziţia lor intermediară între molecule şi starea metalică le face totodată un subiect de cercetare interesant. Ambele aceste aspecte ale chimiei clusterelor de metale, cît şi fluxionalitatea frecvent observată de ligand şi de miez sînt puse în legătură cu analogia dintre clusterul de metal şi suprafaţă.

WALTHER, B., Z. Chem., **28**, nr. 3, mart. 1988, p. 81—92.

A.W.

Dezvoltare de oxigen prin oxidarea apei catalizată de complecşi mononucleari de ruteniu-amină. Oxidarea apei la oxigen molecular este de mare importanţă ca mijloc de transformare a energiei luminoase în energie chimică. Pentru realizarea unui asemenea sistem de conversie lumină — energie chimică, folosirea apei ca donor de electroni, adică oxidarea apei, este un punct crucial. Autorii au realizat oxidarea apei cu ajutorul unor complecşi mononucleari ruteniu-amină, folosind Ce (IV) drept oxidant. Complecşii, $[Ru(NH_3)_5Cl]^{2+}$ şi $[Ru(NH_3)_5H_5O]^{3+}$, au fost studiaţi prin voltametrie ciclică, folosind grafit pirolitic plan, acoperit cu poli(*p*-stirensulfonat), Nafion, sau argilă. Se consideră că complecşii pot fi folosiţi ca oxidanţi cu doi electroni pentru oxidarea apei şi că ei pot oxida apa în prezenţă de Ce(IV), în condiţii atît omogene cît şi eterogene. Procesul de oxidare este dependent de tăria ionică a mediului, randamentele în O_2 crescînd cu aciditatea. Se propune o schemă de reacţii care să explice procesul de oxidare a apei de către complecşii ruteniu-amină.

KANEKO, M., RAMARA, R. şi KIRA, A., Bull. Chem. Soc. Jpn., **61**, nr. 2, febr. 1988, p. 417—421.

E.B.

Sinteza formei de ciclohexilamoniu a fosfatului de zirconiu, faza α, şi aplicarea ei la schimbul ionic cu nichel (II). Fosfatul de zirconiu, faza α, are o structură stratificată şi a fost studiat nu numai ca un schimbător de ioni anorganic ci şi ca o gazdă pentru un intercalat. În general, intercalatul obţinut are o distanţă între straturi mai mare decît cea la fosfatul de zirconiu şi se poate aştepta să aibă o reacţie specifică faţă de un cation mare. În studiul prezentat, ciclohexilamina a fost aleasă drept intercalant. Încărcarea ciclohexilaminei cu fosfatul de zirconiu a fost cercetată cu ajutorul metodei de titrare a *p*H-ului. Punctul final al curbei de titrare corespunde cu 75% din capacitatea totală de schimb ionic al fosfatului. Produsul obţinut în etapa finală a titrării *p*H-ului a fost analizat prin diferite metode. Compoziţia lui chimică corespunde formulei $Zr(C_6H_{11}NH_3)_{1,5}\ (H)_{0,5}(PO_4)_2 \cdot H_2O$. Se conclude că ciclohexilamina este prezentă ca ion de ciclohexilamoniu între straturi. După încărcare, distanţa între straturi la schimbătorul de ioni s-a extins la 18,4 Å. În timpul încărcării, faza α a fosfatului de zirconiu se modifică, raportul între această nouă fază şi faza α crescînd, pînă ce la o încărcare de 60—75% este prezentă numai noua fază. Ionul de ciclohexilamoniu poate fi schimbat cu uşurinţă cu ionul de nichel (II) în soluţie.

HASEGAWA, Y., SASAKI, K. şi TANAKA, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., **61**, nr. 2, febr. 1988, p. 413—416.

E.B.

Coeficienţi de distribuţie a fluorurii în procese de obţinere de acid fosforic pe cale umedă. Acidul fosforic utilizat în industria de îngrăşăminte se obţine în cea mai mare parte prin atacul cu acid sulfuric a minereului fosfatic conţinînd 2—4% în greutate F. În timpul atacului minereului, fluorul este pus în libertate ca acid fluorhidric, care reacţionează cu silicea, dînd acid fluosilicic. O parte din acest acid se descompune în SiF_4 şi HF, care, la rîndul lor, ajung parţial în atmosferă. S-au determinat aceşti coeficienţi de distribuţie a fluorurii prin saturarea unui curent de azot—gaz trecut prin acid fluosilicic dizolvat în amestecuri de apă distilată, acid fosforic chimic pur şi acid sulfuric la diferite temperaturi. S-a dedus o expresie teoretică, care permite calculul coeficienţilor de distribuţie a fluorurii între acid şi aerul ambiant, între 70 şi 95°C, pentru soluţii conţinînd 30—50% în greutate P_2O_5, pînă la 6% H_2SO_4, cel mult 4% în greutate H_2SiF_6 şi un raport molar F/Si = 6.

van der SLUIS, S., SCHRIJVER, A. H. M., BAAK, F. P. C. şi van ROSMALEN, G. M., Ind. Eng. Chem. Res., **27**, nr. 3, mart. 1988 p. 527—536.

A.W.

Cinetica transformării modificaţiei gama a aluminei în modificaţia alfa. Deoarece datele de literatură privind cinetica transformării menţionate în titlu sînt echivoce, s-a efectuat o verificare experimentală a cineticii acestei transformări pentru oxid de aluminiu obţinut din alaun alumo-amoniacal de puritate 99,99%, în condiţii izoterme. S-a demonstrat că formarea α-Al_2O_3 din γ-Al_2O_3 decurge ca o reacţie în fază solidă cu formare şi creştere de centri de cristalizare. S-a calculat valoarea energiei de activare pentru această trecere ca fiind de 400 kJ/mol, ceea ce coincide cu unele date din literatură, dar diferă de altele. Se consideră că diferenţele semnalate se datorează unor impurităţi în alumina folosită de diferiţi autori, care influenţează în mod esenţial cinetica trecerii de faze studiate.

TANEV, P., KORUDERLIEVA, S., LAMBOV, N., Himia i Industria (Sofia), **60**, nr. 3, mart. 1988, p. 110—112.

CHIMIE ORGANICĂ

Alchilarea izobutanului cu olefine C_4. I. Reacţii în prima treaptă utilizînd acid sulfuric drept catalizator. S-au obţinut informaţii importante privind variabelele de lucru necesare pentru prima treaptă a unui proces de alchilare în două trepte, spre a produce amestecuri de benzine de înaltă calitate. Cu *n*-butene se obţin *sec.*-butilsulfaţi în prima treaptă, iar alchilaţii pot fi obţinuţi în a doua treaptă cu cifra octanică de cercetare de peste 100. Cu izobutena, însă, se formează polimeri inferiori, ca intermediari, ceea ce duce la alchilaţi de calitate relativ slabă. Rezultatele acestui studiu elucidează chimismul şi furnizează informaţii valoroase pentru elaborarea unui proces de alohilare în două trepte.

ALBRIGHT, L.F., SPALDING, M.A., NOWINSKI, J.A., YBARRA R.M, şi ECKERT, R.E., Ind. Eng. Chem. Res., 27, nr. 3 mart. 1988, p. 381-386.

II. Producerea şi caracterizarea polimerilor conjuncţi. Polimerii conjuncţi, care sînt produse secundare formate în cursul alchilării izobutanului cu olefine C_3-C_5, diluează acidul catalizator folosit, acesta pierzîndu-şi eventual din eficacitate. La alchilările implicînd atît *n*-butene, cît şi acid sulfuric, descompunerea sec.-butilsulfaţilor duce la polimeri conjuncţi, hidrocarburi lichide bogate în izoparafine şi olefine grele, SO_2 şi apă. În timpul alchilării, polimerii sînt prezenţi ca sulfaţi de polimeri conjuncţi care conţin sulfonă, acid sulfonic sau grupe de esteri sulfonici. Pentru elucidarea structurii polimerilor conjuncţi s-a recurs la metode spectroscopice de RMN şi în PR.

ALBRIGHT, L'F SPALDEING, M.A., KOPSER, Ch. G. şi ECKERT, R·E·, Ind. Eng. Chem. Res. **27** nr. 3 mart. 1988, p. 386—391.

III. Proces în două trepte utilizînd acid sulfuric drept catalizator. Condiţiile de lucru din prima şi a doua treaptă afectează în mare măsură calitatea alchilaţilor şi randamentele; analizele statistice indică condiţiile preferate. Cu *n*-butene, drept olefine, se pot obţine alchilaţi cu cifra octanică de cercetare

(RON) de 99-1000,5, în condiţii de lucru care sînt inacceptabile într-un proces cu o singură treaptă. Izoparafinele din alchilaţi rezultă prin trei mecanisme chimice, iar importanţa relativă a fiecăruia diferă funcţie de RON a alchilatului.

ARBRIGHT, L.F., SPALDING, M.A., FAUNCE, J. şi ECKERT, R.E., Ind. Eng. Chem. Res., 27, nr. 3, mart. 1988, p. 391—397.

A.W.

2-(Trifluormetilsulfoniloxi)piridina ca reactant pentru sinteze de cetone din acizi carboxilici şi hidrocarburi aromatice. Se descrie sinteza 2-(trifluormetilsulfoniloxi)piridinei, TFOP, un nou reactant, şi aplicarea ei la reacţia de condensare între acizi carboxilici şi hidrocarburi aromatice, cînd rezultă cetone aromatice. Reactantul a fost sintetizat prin reacţia dintre sarea de sodiu a 2-piridinolului şi clorura de trifluormetilsulfonil în dioxan. În acid trifluoracetic, TFA, compusul se deshidratează intermolecular din acid benzoic şi hidrocarburi aromatice formînd benzofenonele corespunzătoare. Reacţia fluorenei, o varietate de acid carboxilic, poate fi folosită ca precursor de acil pentru sinteza de cetone aromatice, în legătură cu sistemul TFOP/TFA. Metoda acilării poate fi aplicată şi la sinteza 2-aciltiofenelor, care se obţin mai anevoios prin clasica metodă Friedel-Crafts cu clorură de aluminiu drept catalizator. Metoda propusă prezintă o serie de avantaje: cetonele pot fi obţinute direct, cu bune randamente, printr-o reacţie între un compus aromatic cu un echivalent mol de acid carboxilic; sistemul poate acila tiofen pentru a produce 2-aciltiofeni necontaminaţi de produse de polimerizare; acidul trifluoracetic are un punct de fierbere moderat, astfel încît poate fi recuperat prin distilare din amestecul de reacţie; pentru a reduce cantitatea de TFA se poate adăuga 1,2-dicloretan; după ce se distilează TFA, produsele de reacţie pot fi separate cu uşurinţă prin spălarea amestecului cu apă; acidul trifluormetilsulfonic, dizolvat în soluţia apoasă de spălare, poate fi recuperat cantitativ.

KEUMI, T., YOSHIMURA, K., SHIMADA, M. şi KITAJIMA, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., 61, nr. 2, febr. 1988, p. 455—459.

E.B.

Prepararea şi caracterizarea tetraalcoxisilanilor. Au fost preparaţi 15 tetraalcoxisilani prin reacţia $SiCl_4$ cu alcooli în fază lichidă, în prezenţa piridinei. Pe baza experimentelor şi a calculelor teoretice, s-au propus structurile acestor compuşi. S-au determinat următoarele proprietăţi: densitatea, indicele de refracţie, viscozitatea, tensiunea superficială, masa moleculară, dilatarea termică, căldura specifică, stabilitatea la oxidare, temperatura de descompunere, tensiunea de rupere şi conductivitatea termică. O parte din aceste proprietăţi au fost comparate cu cele ale dimetilsiloxanilor şi esterilor silicaţi produşi de firma Monsanto, SUA.

ALAGAR, M. şi KRISHNASAMY, V., Hung. J. Ind. Chem., 15, nr. 4 1987, p. 453—468.

T.S.

Conversia ciclohexenei pe cărbune activat cu vapori de apă. Utilizînd o tehnică microcatalitică, s-a studiat conversia catalitică a ciclohexenei pe un cărbune activat cu vapori de apă. În scopul studierii conversiei ciclohexenei în funcţie de temperatura de reacţie, s-au realizat trei serii de experienţe. Prima serie a decurs la temperatură constantă, iar celelalte două fie prin creşterea temperaturii de la 300 la 400°C, fie prin scăderea acesteia de la 400 la 300°C. În toate cazurile studiate, activitatea catalitică a cărbunelui este influenţată de natura produselor de condensare formate pe suprafaţă în timpul conversiei.

SELIM, M. M. EL-NABARAWY, A. şi YOUSSEF, N. A., Can. J. Chem., 66, nr. 2, febr. 1988, p. 256—258.

T.S.

Hidrogenoliza catalitică a hexaclorbenzenului în fază gazoasă. S-a verificat experimental la scară de laborator posibilitatea hidrogenolizei în fază gazoasă a hexaclorbenzenului — produs rezidual de la fabricarea solvenţilor cloruraţi, a cărui valorificare şi denocivizare constituie o problemă pe plan mondial. S-au folosit cîţiva catalizatori comerciali, pe bază de nichel, platină şi paladiu, pe suport. Cel mai activ s-a dovedit catalizatorul Cherox 41-00 pe bază de paladiu pe cărbune activ. Prin alegerea corespunzătoare a parametrilor de lucru (temperatura, încărcarea catalizatorului) se poate obţine, pe lîngă acid clorhidric, un amestec de benzeni cloruraţi şi/sau benzen ca atare în cazul conversiei totale. Industrializarea procedeului studiat ar avea o importanţă practică deosebită.

UHLIR, M., HRABAL, I., BERANEK, I., Chem. Prům., 38, nr. 2, febr. 1988, p. 77—82.

T.A.

Enoxacina: caracteristici şi determinare prin cromatografie pe strat subţire de înaltă presiune. Noul agent antibacterian, enoxacina, structural corelat cu acidul nalidixic şi acidul pipemidic, este activ pe cale orală inhibînd mare parte din bacteriile gram-negativ (inclusiv Pseudomonas aeruginosa şi M. Marcescens) şi cele gram-pozitiv. Din punct de vedere chimic este acidul 1-etil-6-fluor-1,4-dihidro-4-oxo-7-(1-piperazinil)-1, 8-naftiridin-3-carboxilic hexahidrat. I s-au determinat o serie de proprietăţi fizico-chimice: aspect, solubilitate, punct de topire, caracteristici spectrofotometrice (spectrale: în UV, în IR, RMN), calorimetria, DSC. De asemenea s-au determinat impurităţile potenţiale rezultate prin sinteza enoxacinei şi produsele formate prin degradare, prin cromatografie pe strat subţire de înaltă presiune, utilizînd gel de siliciu F 254 şi ca eluent un amestec de *n*-butanol / acid acetic / apă (3 : 1 : 1) sau amestec de benzen (cloroform) metanol/trietilamină/apă (20 : 40 : 40 : 4 : 8).

MARTINI, D., POLLINO, G., Boll. Chim. Farm., **126**, nr. 8, aug. 1987, p. 336—341.

M.M.

Proprietăţi termice ale copolimerilor 1,4-di(metacriloiloximetil)-naftalinei cu divinilbenzen. Folosind metoda de analiză termogravimetrică diferenţială şi metoda de oscilaţii libere după Schmider-Wolf s-au investigat proprietăţile termice ale copolimerilor 1,4-di(metacriloiloximetil) naftalinei cu divinilbenzen, conţinînd 20, 50 şi 80% molare de divinilbenzen. Datorită unui grad ridicat de reticulare, toţi copolimerii cercetaţi, independent de compoziţie, au o bună rezistenţă pînă la temperatura de circa 300°C. Copolimerul obţinut din cantităţi echimolare de componenţe are o modificaţie vitroasă diferită de ceilalţi doi copolimeri. Acest lucru este probabil legat de structura sa mai ordonată. Produsele investigate s-au sintetizat prin copolimerizare termică, fără iniţiator, în masă, timp de 6 ore la 85°C, a monomerilor menţionaţi în raporturile molare indicate. Pentru completarea reticulării copolimerilor, aceştia s-au mai menţinut în etuve de vid timp de 6 ore, la 150°C şi 1,3 hPa.

GAWDZIK, T. şi MATYNIA, T., Polimery, 33, nr. 2, febr. 1988, p. 63—65.

T.A.

INGINERIE CHIMICĂ

CAE în ingineria controlului unui proces. Automatizarea proceselor de producţie formează astăzi un centru de greutate esenţial al dezvoltării tehnicii. Prin dezvoltările marcate în domeniul prelucrării pe cale electronică a datelor, ca de exemplu îmbunătăţirea raportului preţ/productivitate în cazul hardware şi intensificarea orientării dialogului, s-au deschis multiple posibilităţi pentru raţionalizarea unor domenii de specialitate prin dezvoltarea prelucrării datelor. A fost astfel stabilită o nouă denumire: CAE, de la „Computer Aided Engineering". Prin CAE, datele pot fi administrate automat, iar soluţiile parţiale pot fi înmagazinate şi făcute refolosibile. În articol se prezintă o analiză de sistem pentru domeniul de folosire a prelucrării de date în ingineria controlului unui proces, în care se discută metoda analizei şi se descrie sistemul parţial de „planificare de hartware", pentru ca apoi să se descrie realizarea sistemului parţial „planificarea de hartware", respectiv structura sistemului de administrare. Reprezentările se referă esclusiv la sisteme de software CAE. Sînt arătate tendinţele care se desprind pe baza dezvoltărilor înregistrate în ultimii ani în sectorul de hartware.

GEIBIG, K.-F., Chem.-Ing.-Tech., 60, nr. 4, apr. 1988, p. 237—242.

E.B.

Contactor cu cupe rotative pentru extracţia lichid—lichid. *Mecanismul fluidodinamic al dispersiei axiale, formării picăturilor, transferului de masă; eficienţa extracţei şi*

limitele vitezei de rotație. Articolul descrie dezvoltarea și verificările experimentale ale unui model matematic pentru un extractor special lichid/lichid, cunoscut sub numele de „contactor cu cupe rotative". În partea întîia sînt discutate fenomenele legate de dispersia axială. Analiza se bazează pe măsurători ale profilului de concentrații în lungul contactorului în răspuns cu injectarea pulsatorie a unui trasor în faza apoasă. Trei mecanisme ale dispersiei axiale au fost identificate și modelate matematic. Modelul a fost verificat prin măsurătorile experimentale ale profilului de concentrații în stare nestaționară a trasorului injectat. În partea a doua a articolului sînt discutate mecanismele de formare a picăturilor și transferul de masă, care sînt alte aspecte fluidodinamice esențiale pentru modelare. Apoi, încorporînd ecuațiile de la dispersia axială, a fost stabilit un model matematic complet pentru extracția în contracurent, în special pentru contactori cu configurație geometrică convențională. Comparația dintre modelul propus cu experiențele efectuate pe contactori reali pare satisfăcătoare din punctul de vedere al dispersiei axiale, eficienței de contactare și estimărilor limitelor de operare.

DENTE, M., MEOTTI, C., CORTI, A. și FALCON, J., Ing. Chim. Ital., **24**, (Suplim. la Chim. Ind., **70**), nr. 3—4. mart.-apr. 1988, p. 2—14.

E.B.

Rezultate obținute la fărîmițarea de materiale cu tendință de înmuiere. Într-o serie de procese tehnologice trebuie să se fărîmițeze materiale care se înmoaie la temperaturi sub 100°C și tind să se topească. Disiparea de energie la fărîmițare conduce la măriri apreciabile de temperatură la materialele care trebuie prelucrate, astfel încît acestea formează depuneri, greu de înlăturat, în spațiul aparatului de fărîmițare, ceea ce necesită întreruperea procesului de producție. Deoarece la fabricarea unor pesticide se folosesc deseori mori cu știft, cercetările experimentale cu privire la fărîmarea materialelor necesare au condus la rezultate valoroase atît din punct de vedere teoretic cît și practic. Cercetările la fărîmițare se referă la tetrametiltiuramdisulfură (TMTD) și la 0,0-dimetil-(1-hidroxi-2,2,2-tricloretil) fosfonat (Dipterex). Cercetările cu o moară cu știft de laborator, cu rotații diferite, au arătat că un ados de 5% SiO_2 de sinteză asigură stabilitatea procesului. Produsele de fărîmițare au putut fi caracterizate printr-o repartiție normală, logaritmică, cu doi parametri, referitoare la mărimea particulelor. Cu toate că cele două produse cercetate prezintă proprietăți fizice și chimice diferite, s-a constatat o asemănare remarcabilă la structura produselor fărîmițate în moara menționată. Rezultă că la solicitările la ciocniri nu trebuie să se țină seamă de mecanisme diferite pentru realizarea de produse de fărîmițare polidisperse și că atît TMTD cît și Dipterex pot fi fărîmițate în mori cu știft. Se prezintă schema unei instalații pentru fărîmițarea de TMTD.

GREGURIČ, F., HRASTE, M. și HEIDENREICH, E., Chem. Tech. (Leipzig), **40**, nr. 3, mart. 1988, p. 113—115.

E.B.

Materiale de etanșare pentru echipamente rotative. În prezent există două concepții de etanșare a echipamentelor rotative: etanșări mecanice și împachetări comprimate. Etanșările mecanice se bazează pe paralelismul aproape perfect a două discuri solide, unul staționar și altul rotativ. Sistemul clasic al umpluturilor comprimate, continuă să fie adaptat într-un domeniu larg de aplicații, în diverse ramuri industriale. Criteriile de alegere a materialelor de etanșare sînt: Condițiile chimice (*p*H-ul sau natura mediului), temperatura, presiunea, viteza și dimensiunile spațiului de etanșare. Avîndu-se în vedere renunțarea în perspectivă la utilizarea azbestului, în articol se face o trecere în revistă a unora dintre materialele noi (teflon, fibre de sticlă, carbon, kevlar etc). Se constată că nu există o anumită fibră sau combinație de fibre care să poată constitui un material de etanșare universal.

FERLAND, R. H., Hydroc. Process., **67**, nr. 4, apr. 1988, p. 39—41.

T.S.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Proces continuu de lesiere oxidantă a unor minerale sulfuroase: analiza cinetică în reactor cu agitare. În lucrări anterioare, autorii au dezvoltat un proces original de lesiere pentru sulfuri metalice cu ajutorul sulfatului feric, în prezența unui solvent organic pentru recuperarea sulfului produs în timpul procesului. Cu ajutorul acestui proces s-au realizat randamente ridicate și o recuperare practic totală a sulfului în formă elementară. De asemenea s-a stabilit o analiză cinetică preliminară, cu referiri la sulfuri de zinc naturale și preparate. Au fost stabiliți, totodată, parametrii într-un cîmp vast de condiții operative. Obiectivul principal al prezentei lucrări era realizarea și punerea la punct al unui reactor continuu, la scară pilot, proiectat pentru analiza cinetică și pentru evaluarea comportamentului fluidodinamic al sistemului. Au fost efectuate teste pentru a se putea evalua comportarea la hold-up și durata de ședere a fazelor în interiorul reactorului. Rezultatele experimentale obținute au confirmat valabilitatea modelului unui miez nereactiv chimic adaptat anterior de autori. Procesul original al autorilor s-a dovedit adecvat a fi aplicat în condiții de presiune, fără nici o dificultate tehnologică.

POCHETTI, F., TORO, L. și LAVECCHIA, R., Chim. Ind. (Milano), **70**, nr. 3, mart. 1988, p. 67—70.

E.B.

Aspecte chimice privind lichefierea cu oxigen a cărbunilor în suspensie alcalină. Tema articolului se referă la caracterizarea chimică a unui proces dezvoltat pe bază de date de literatură cu privire la lichefierea cu oxigen a unor cărbuni în suspensie alcalină. Ca aspecte ale problemei au fost abordate: proprietățile structurale caracterizante, pe scară largă, pentru cărbuni; oxidări catalizate pe bază de compuși organici avînd afinitate structurală cu cărbuni; indicații cu privire la mecanismul oxidării cărbunilor în suspensie alcalină. Informațiile sînt considerate în concordanță cu problemele privind procesele de conversie a cărbunilor. Studiul relevă lipsa de cunoaștințe, în special cu privire la comportarea unor sisteme modelare, astfel încît aspecte chimice fundamentale nu pot fi complet înțelese.

ANDREOZZI, R., CAPRIO, V. și INSOLA, A., Chim. Ind. (Milano), **70**, nr. 3, mart. 1988, p. 71—76.

E.B.

Cercetarea procesului de conversie a oxidului de carbon cu apă la concentrații scăzute de CO. Analiza tehnico-economică a aplicării celei de-a doua trepte de conversie la temperaturi joase. S-a studiat conversia CO cu apă la concentrații inițiale de CO scăzute, ca a doua treaptă de conversie, la temperaturi joase, la obținerea gazului de sinteză pentru fabricarea amoniacului. Experimental s-a stabilit că, la temperatura de 180—190°C și viteza spațială de 10 000 h^{-1}, gradul de conversie depășește 95% din valoarea de echilibru. S-a apreciat că este oportun din punct de vedere tehnico-economic să se introducă treapta a doua de conversie la temperatura joasă cu îndepărtarea CO_2 într-o singură etapă. Eficiența metodei este determinată de concentrațiile inițiale de CO; limita inferioară se apreciază ca fiind de 0,12% în comparație cu 0,20% în cazul oxidării selective a CO.

ȘIȘKOV, D., POPOVA, V., ILIEV, I., Himia i Industria (Sofia), **60**, nr. 2, mart. 1988, p. 107—109.

T.A.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Prepararea selectivă a N-alchil anilinelor cu lanțuri de carbon scurte. S-a dezvoltat un proces pentru prepararea selectivă a N-alchilanilinelor cu lanțuri de carbon scurte, pornind de la anilină și alcoolii respectivi. S-a stabilit că hidrogenul aplicat sub presiune joacă un rol important în evitarea reacțiilor secundare. S-a realizat o îmbunătățire a selectivității, utilizînd două straturi de catalizator, conectate în serie, unul la temperatură mai înaltă, altul la temperatură mai scăzută. Pe această cale, N-metilarea, etilarea, și propilarea anilinei a condus la randamente de N-alchilanilină de peste 98%.

PALKOVICS, J., Hung. J. Ind. Chem., **15**, nr. 3, 1987, p. 303—308.

T.S.

Separarea uleiurilor din gudron de huilă prin rectificare. Cu ajutorul unei instalații de construcție proprie ce a inclus o coloană de rectificare cu 40 talere teoretice s-a studiat separarea uleiurilor provenite din gudron de huilă indigen, din R.S.C. Prin rectificare la presiune atmosferică sau în vid s-au izolat fracțiunile naftalinică, metilnaftalinică, indolică, bifenilică, dimetilnaftalinică, acenaftenică, difenilenoxidică și fluorenică. Rectificarea în vid este mai eficace pentru separarea componentelor. Extragerea preliminară a bazelor și fenolului nu influențează mersul distilării, randamentele sau intervalul de temperatură. Ca un criteriu calitativ al eficacității de separare, se recomandă temperatura de cristalizare. Pentru rectificare în vid de 20 kPa se recomandă un raport de reflux de 20:1. Separarea bazelor chinolinice se realizează similar cu distilarea bazelor chinolinice crude.

VYMETAL, J., NOVROCIKOVA, M., FRYCKA, J., Chem. Prům., 38 nr. 3, mart. 1988, p. 133—138.

T.A.

Modelarea unei cascade de reactoare pentru alchilarea reducătoare a 4-aminodifenilaminei cu acetonă. Într-o cascadă din 4—6 reactoare cu agitare se pot obține rezultate bune la alchilarea 4-aminodifenilaminei cu acetonă pe un catalizator selectiv de cupru—crom în scopul sintezei antioxidantului N-fenil-N'-izopropil-*p*-fenilendiamină. Prin mărirea numărului de trepte ale cascadei se inhibă formarea produselor secundare 2-propanol și N-fenil-N,N'-diizopropil-*p*-fenilendiamină. Conversia optimă a aminei este de 99,5%: creșterea acesteia afectează nefavorabil puritatea produsului prin mărirea conținutului în diizopropil-derivatul menționat; în același timp crește consumul de catalizator și cantitatea de 2-propanol rezidual. Se impune un control riguros al conținutului de amina inițială nereacționată în amestecul de reacție. Randamentul față de acetonă se îmbunătățește prin alimentarea acesteia în primul și cel de-al treilea reactor în loc de introducerea întregii cantități în primul reactor. Raportul molar acetonă: amină variază aproximativ în limitele 2-3:1. Pentru modelarea procesului s-a utilizat o schemă cinetică simplificată. Se intenționează precizarea acestei scheme pentru lărgirea domeniului ei de valabilitate.

PASEK, J., CMOK, M., PEXIDR, V., Chem. Prům., 38, nr. 2, febr. 1988, p. 73—77.

T.A.

Optimizarea sistemului de reactor pentru sinteza clorurii de alil în industrie. La clorurarea termică a propenei pentru obținerea clorurii de alil apar numeroase reacții paralele și succesive care se referă atît la substituția și adiția de clor, cît și la formarea de negru de fum și cocs. Fabricarea clorurii de alil cu mare selectivitate, la o funcționare continuă și sigură a instalației, este anevoioasă și necesită o respectare riguroasă a parametrilor de proces într-un domeniu foarte restrîns, cît și aplicarea unui sistem de reactor special construit. Pentru descrierea procesului de clorurare au fost calculate datele termodinamice necesare și au fost efectuate cercetările cinetice corespunzătoare. Au fost stabilite relațiile care descriu viteza de formare a clorurii de alil și vitezele de formare a produselor secundare. Pe baza cercetărilor și a valorilor calculate au fost stabilite directivele pentru conducerea rațională a procesului de clorurare pe scară industrială. Sînt discutate influențele parametrilor asupra desfășurării procesului, temperatura optimă și temperaturile limită în zona de amestecare din reactor, temperatura optimă și cea mai adecvată durată de ședere pentru amestecul de reacție în zona de temperatură ridicată. De asemenea sînt prezentate variantele constructive pentru reactorul de clorurare. Respectarea parametrilor stabiliți și a variantei optime de reactor permite obținerea clorurii de alil cu un randament de 84% molare. Cercetările efectuate cu privire la optimizarea reactorului pentru sinteza clorurii de alil au contribuit la înlăturarea unor greutăți la funcționare și au permis o mărire a capacității instalației industriale. Ele au condus totodată la dezvoltarea unor soluții constructive originale, care pot fi luate în seamă la proiectarea unor instalații noi pentru fabricarea clorurii de alil.

SPADLO, M., STAJSZCZYK, M., WASILEWSKI, J., POKORSKA, Z. și MADEJ, W., Chem. tech. (Leipzig), **40**, nr. 3, mart. 1988, pl 109—111.

E.B.

Prelucrarea, însoțită de emisiuni reduse, a polimerizatelor de monocloretenă obținute în suspensie (PVC—S). În urma cercetărilor și publicațiilor din anii 70 cu privire la acțiunile dăunătoare sănătății manifestate de monocloretena, adică clorura de vinil (VC), au început investigații intensive care privesc atît îndepărtarea de VC din PVC (policlorura de vinil), cît și o evitare de poluare a biosferei de către VC, în special la fabricarea de VC monomer, la polimerizarea acestuia și la prelucrarea de PVC. Aceste tendințe au fost sprijinite de evoluția prețurilor de materii prime, care au forțat o recuperare de VC cît mai completă. Pentru discutarea cauzelor principale pentru emisiunile de monomer și a surselor principale care conduc la pierderile de substanțe auxiliare la fabricarea de PVC după procedeul în suspensie, sînt prezentate mai întîi etapele principale ale procesului de producție. Sînt arătate posibilitățile pentru realizarea unei tehnologii în care emisiunile apar în cantități reduse sau lipsesc cu totul. Demonomerizarea se poate realiza principial pe cale chimică, respectiv fizică. Independent de forma tehnologică a instalației de demonomerizare, se pot reprezenta procesele de transport care au loc la îndepărtarea restului de VC, premiza fiind existența unui gradient de concentrație. Se descrie o instalație de producție, pentru demonomerizare, dimensionată după un sistem de program. Ea permite o micșorare a conținutului rezidual de VC în PCC-S la valori mai mici de 5 p.p.m., în cazuri speciale chiar mai mici de 1 p.p.m., în raport cu PVC uscată. Procedeul prezentat garantează îndepărtarea aproape totală a surselor de emisiuni, a apelor de proces, a aerului de uscare, a depozitării și a prelucrării, reprezintă, prin recuperarea economică de VC, o contribuție esențială la micșorarea poluării mediului înconjurător și corespunde cerințelor pentru protecția muncii și a sănătății.

SCHAFFER, J., RAUCHSTEIN, K.-D., WALTHER, W. și KALTWASSER, H., Chem. Tech. (Leipzig), **40**, nr. 3, mart. 1988, p. 111—113.

E.B

Montmorillonit, excipient medicamentos ca suport: depunerea de suprafață a papaverinei pe complexul pavaverină-Veegum. În vederea obținerii unei forme terapeutice capabile care să asigure o doză inițială rapidă, urmată de controlarea eliberării componentului în mod permanent, s-a preparat un sistem complex utilizînd ca suport montmorillonit (Veegum) în care medicamentul se află între straturi cît și pe suprafața suportului. Pentru prepararea depunerii de suprafață, papaverina s-a dizolvat în $CHCl_3$ și, după dizolvare, complexul papaverină—Veegum s-a dispersat în soluție. Dispersia obținută s-a uscat cu ajutorul unui evaporator rotativ, depunerea de suprafață s-a cernut printr-o sită cu ochiuri de dimensiuni de 200 μ m. După uscarea în vid, depunerea de suprafață s-a analizat prin analiza elementară, care a prezentat valori pentru C,H,N într-un domeniu variind cu $\pm 0{,}2\%$ față de valorile teoretice de 39,39%, calculate pentru $C_{20}H_{21}NO_4$. De asemenea, Veegum și sistemele papaverină—Veegum s-au analizat prin termomicroscopie, analiză termică, difracție cu raze X. S-au efectuat studii privind dizolvarea și absorbția in vitro.

FORNI, F., IANNUCELLI, V., COPPI, G., VANDELLE, M. A., și CAMERONI, R. Boll. Chim. Farm., **126**, nr. 8, aug. 1988, p. 342—346.

M.M.

PETROCHIMIE

Olefine ultrapure din reacții pe rășini schimbătoare de ioni. Izoolefine, ca izobutena, izoanilina și izohexena au o importanță mărită ca materii prime pentru sinteza unei mari varietăți de produse intermediare. Pentru sinteza izoolefinelor pure, mai ales a izoolefinelor C_5 și C_6, resursele petrochimice (de exemplu benzina de piroliză) nu sînt încă integral utilizate. Folosind diferite reacții pe rășini schimbătoare de ioni specifice, au fost puse la punct procedee de izolare a olefinelor ultrapure via izoalchileterilor corespunzători. Pentru schimbarea eterilor a fost dezvoltată o coloană trifuncțională care permite să se efectueze simultan procesul chimic, spălarea metanolului și rectificarea în cadrul aceleiași etape a procesului.

von SCHLEPPINGHOFF, B., ABEL, G. C. și MEDERBERGER, H. L. Erdöl Erdgas Kohle, **104**, nr. 4, apr. 1988, p. 173—177.

T.S.

Un proces integrat pentru simultana desulfurare, deshidratare şi recuperare a hidrocarburilor lichide din gaze naturale. Schemele tehnologice convenţionale pentru desulfurarea, uscarea şi separarea gazelor şi lichidelor din gaze naturale necesită tratarea gazului prin procedee diferite pentru fiecare treaptă de separare. Într-un proces mai simplu bazat pe o tehnologie elaborată la Universitatea Berkeley din California (SUA) şi denumit UCBSRP, hidrogenul sulfurat, propanul şi hidrocarburile mai grele, cît şi apa se absorb simultan într-un solvent din poli(glicol-eter) conţinînd un catalizator omogen în fază lichidă. Catalizatorul promovează reacţia ulterioară a hidrogenului sulfurat cu SO_2 adăugat, furnizînd drept produs sulf de înaltă calitate. Hidrocarburile sînt separate ca două fluxuri de produse odată cu scindarea dintre propan şi butan. Noul procedeu oferă o reducere generală atît a cheltuielilor de investiţie, cît şi a celor de energie.

SCIAMANNA, S. F. şi LYNN, S., Ind. Eng. Chem. Res., 27, nr. 3, mart. 1988, p. 500—506.

A.W.

Reformarea benzinei grele obţinute prin hidrocracarea produselor petroliere rezultate la fracţionare în vid. Pe baza experimentării de laborator a reformării benzinei grele rezultate de la hidrocracarea sub presiune a fracţiunilor petroliere de la distilare în vid, pe un catalizator modern cu conţinut ridicat de reniu — Cherox 39—23, s-au tras următoarele concluzii: Cu creşterea conţinutului de hidrocarburi grele în benzină creşte ponderea ciclohexanilor în cicloalcani şi scade conţinutul în *n*-alcani. La reformarea benzinei de la hidrocracare se realizează aceleaşi cifre octanice (în intervalul de 95—97 unităţi) ca şi în cazul unor benzine alcanice provenite din acelaşi petrol brut, dar lucrînd la temperaturi cu 10—25 K mai scăzute. Stabilitatea catalizatorului este de cîteva ori mai ridicat în cazul benzinei HC în comparaţie cu benzina alcanică. Gradientul mare de temperatură în zona de reacţie împiedică utilizarea completă a catalizatorului; pentru a reduce acest efect se introduce în flux un convertor de ciclohexan în care se prelucrează selectiv o parte din ciclohexan, utilizînd acelaşi catalizator.

SVAJGL, O., Chem. Prům., 38, nr. 3, mart. 1988, p. 128—133.

T.A.

COROZIUNE

Studiul alcoolilor polihidroxilici ca inhibitori de coroziune. Au fost investigaţi unii alcooli polihidroxilici ca specii active de suprafaţă şi inhibitori de coroziune în sistemul oţel mediu—soluţie acid sulfuric 1N. Au fost determinate caracteristicile de adsorbţie ale acestor compuşi prin intermediul unui electrometru capilar. S-a discutat dependenţa adsorbţiei asupra structurii şi concentraţiei adsorbitului şi asupra potenţialului şi sarcinii de interfaţă mercur—soluţie. Relaţia dintre proprietăţile electrocapilare, compuşi şi eficienţa inhibitivă a coroziunii acide a oţelurilor medii a fost studiată în lumina teoriei potenţialului phi.

BANERJEE, S. N., GUHS, B. R., J. Indian Chem. Soc., 64, nr. 9, sept. 1987, p. 525—529.

T.S.

Realizări moderne şi perspectivele dezvoltării protecţiei electrochimice contra coroziunii. Articolul tratează realizările contemporane şi tendinţele în elaborarea protecţiei catodice (atît prin curent dat din exterior, cît şi prin anozi de sacrificiu) şi a protecţiei anodice. Se discută criteriile de potenţial şi de curent care se utilizează la proiectare, se dau metode de calcul al distribuţiei de curent şi de potenţial în instalaţie şi se caracterizează materialele pentru anozi. Sînt tratate de asemenea şi problemele coroziunii prin curenţi vagabonzi şi metodele de testare aplicate.

JUCHNIEWICZ, R., Korrosion, 19, nr. 2, 1988, p. 84—96.

A.W.

Factori care micşorează aderenţa legăturii dintre metal şi polimeri. Se discută influenţa diminuantă a forţei de adeziune exercitată de apă, tensionare şi radiaţii pe baza unor date din literatură şi a rezultatelor proprii obţinute măsurînd adeziunea dintre stratul de policarbonat (PC^2) şi sticlă respectiv oţel, după expunere la Na_2SO_4 0,1 N şi dintre stratul de epoxi şi oţel acoperit cu aluminiu prin pulverizare respectiv oţel, după expunere combinată la radiaţii UV şi umiditate. S-a constatat că, dintre cei trei factori de influenţă menţionaţi, acţiunea apei (în fază lichidă sau de vapori) este cea mai puternică, putînd duce pînă la desprinderea totală a stratului organic de pe suport. Tensiunile interne induse constituie şi ele o solicitare puternică a aderenţei. În schimb, radiaţiile UV, împreună cu umiditate sau chiar cu radiaţii gama exercită o influenţă relativ redusă asupra aderenţei straturilor studiate

FINK, H., Korrosion, 19, nr. 2, 1988, p. 75—83.

A.W.

Unele probleme ale coroziunii alamei. Tuburile de alamă pentru condensatori şi schimbătoare de căldură în construcţiile de nave sînt expuse la crăpare prin coroziune sub tensionare, la coroziune intergranulară, selectivă şi prin cavitaţie, în pofida rezistenţei lor în general mari la coroziune. Se discută cauzele apariţiei acestor tipuri de coroziune. Se dă o trecere în revistă amplă a studiilor sistematice asupra rezistenţei tuburilor de alamă la diferitele tipuri de coroziune, în medii naturale. Se accentuează necesitatea unei strînse colaborări între metalurgişti şi specialişti în coroziune, cu atît mai mult, cu cît pînă în prezent nu s-a ajuns încă la o elucidare definitivă şi concludentă a cauzelor diferitelor tipuri de coroziune.

ANDRZEJACZEK, B. J., Korrosion, 19, nr. 2, 1988, p. 59—74.

A.W.

POLUARE. APE REZIDUALE

Purificarea aerului rezidual care conţine solvenţi. — Posibilităţi alternative. Acolo unde se folosesc solvenţi, apar şi curenţi de aer rezidual. Ca urmare, din motive ecologice şi legale, trebuie luate măsuri pentru purificarea aerului rezidual. Pentru acest scop. există în principiu următoarele: condensarea, direct sau indirect; absorbţia cu apă sau un lichid organic de spălare avînd punct de fierbere ridicat; adsorbţia cu cărbune activ sau o sită moleculară, discontinuu sau continuu; arderea, catalitic sau termic; permeabilitatea prin membrană urmată de condensare; biofiltru şi biospălător de gaze. Diferitele procedee şi limitele lor de aplicare sînt discutate pe bază de exemple. Astfel, se arată că prin condensare nu se poate realiza totdeauna puritatea cerută de norme: ea se poate aplica numai dacă încărcarea reziduală permisă poate fi realizată la temperaturi nu prea scăzute. Nu toţi solvenţii pot fi adsorbiţi pe cărbune activ; uneori mai este necesară o spălare suplimentară cu apă. Succesul procedeelor de absorbţie depinde preponderent de alegerea unui lichid de spălare adecvat, ţinînd seamă că un bun agent de spălare trebuie să răspundă la diferite condiţii: un cît mai scăzut necesar specific de agent de spălare, o bună solubilitate a componentelor care trebuie absorbite, tensiune de vapori redusă, vîscozitate mică. Uneori, după ardere, trebuie să urmeze o spălare, chiar în mai multe trepte, pentru îndepărtarea gazelor nocive rezultate la ardere. Procedeele cu permeabilitate prin membrană nu conduc la concentraţii cerute de norme pentru aerul purificat. Biofiltrele şi biospălătoarele de gaze se aplică la concentraţii reduse de componente din aer rezidual, mai ales pentru dezodorizare. În general, alegerea procedeului de purificare a aerului rezidual care conţine solvenţi depinde de volumul curentului de aer, de încărcarea şi de tipul solvenţilor conţinuţi. Se face o comparaţie între procedee şi costuri, discuţia avînd ca bază trei procedee: apălarea, adsorbţia pe cărbune activ şi arderea.

HECK, G., MÜLLER, G. şi ULRICH, M., Chem.-Ing.-Tech., 60, nr. 4, apr. 1988, p. 286—297.

E.B.

De la sursa de poluanţi la micşorarea cantităţii de poluanţi. — Noi concepte cu privire la arderea gunoaielor. Pînă acum cîteva decenii, instalaţiile pentru arderea gunoaielor au reprezentat însemnate surse de poluanţi. Între timp, prin îmbunătăţirea eficacităţii de ardere şi introducerea unor noi procedee moderne de purificare a gazelor de ardere, măsurile pentru reducerea emisiunilor de gaze de ardere au atins o înaltă tehnicitate. Poluanţii din asemenea emisiuni pot fi de natură anorganică (HCl, SO_2, NO_2, praf, Hg, Cd, As etc.) şi organică (mai ales dioxine şi furani). Îmbogăţirea în poluanţi în pro-

dusele provenite de la purificarea gazelor de ardere au pus probleme importante la dezactivarea acestor produse. Ca o rezolvare a unor asemenea probleme, se poate recurge la o concentrare, prin tratament chimic pe cale umedă, a componentelor anorganice nocive, mai ales cadmiu şi mercur, şi eliminarea lor din proces, sub forma de concentrat. Poluanţii organici pot fi îndepărtaţi printr-o simplă ardere. Pe lîngă realizările noi, cunoscute pînă în prezent, în articol sînt indicate — pe baza cercetărilor în curs — şi tendinţele actuale, posibilităţile pentru noi strategii şi noile concepte referitoare la arderea gunoaielor. Cu noua generaţie de instalaţii pentru arderea gunoaielor a început o dezvoltare care va schimba fundamental imaginea, pînă acuma negativă, a unei instalaţii de arderea gunoaielor ca sursă de poluanţi. Arderea gunoaielor poate fi folosită în mod mai intens în viitor ca mijloc de micşorare a cantităţii de poluanţi şi, prin aceasta, de rezolvare a unor probleme legate de protecţia mediului înconjurător. Tabelar sînt arătate valorile emisiunilor anuale de poluanţi provenite de la o centrală electrică de termoficare pe bază de gunoaie, în anii 70, inclusiv prognoza pentru anii 90.

VOGG, H., Chem.-Ing.-Tech., **60**, nr. 4, apr. 1988, p. 247—255.

E.B.

PROTECŢIA MUNCII

Modele matematice pentru previziunea consecinţelor unor incidente care includ explozii. III. Explozii nedelimitate. În primele două părţi ale lucrării au fost atacate probleme referitoare la explozii, din punct de vedere general, prima parte referindu-se la deflagraţii delimitate, iar în partea a doua fiind abordate probleme referitoare la conflagraţii semidelimitate. Prezentul articol se ocupă cu probleme referitoare la explozii în mediul ambiant nedelimitat. Diverse şi numeroase sînt eventualele incidente, naturale sau intenţionate, care pot duce la o explozie în mediul ambiant liber. Comun tuturor cazurilor este rapida eliberare în atmosferă a energiei înmagazinate în sistem sub diverse forme (nucleară, chimică, electrică, presiune etc.). Din cauza limitării informaţiilor experimentale disponibile în acest sector, este indispensabilă dezvoltarea unor modele matematice de previziune cît mai precise pentru diverse situaţii din industrie. În partea a treia a lucrării sînt expuse caracteristicele generale ale exploziilor nedelimitate şi se discută posibilităţile de modelare matematică pentru deflagraţii turbulente şi detonaţii. Atenţie deosebită este acordată exploziilor norilor de gaz nedelimitaţi (UVCE, Unconfined Vapor Cloud Exposion).

ROTA, R., MORBIDELLI, M., CARRÀ, S., RUBINO, F. şi MESSINA, S., Chim. Ind. (Milano), **70**, nr. 3, mart. 1988, p. 58—66.

E.B.

Problemele aprecierii riscului toxicologic al chimicalelor. Sînt trecute în revistă problemele şi dificultăţile intervenite în evaluarea riscului toxicologic al substanţelor chimice. Evaluarea este posibilă cu ajutorul unor studii de toxicitate acută şi cronică, incluzînd testarea carcinogenităţii, mutagenităţii, teratogenicităţii, comportării, reactivităţii imune şi reproducerii. Sarcina toxicologului din industrie este de a stabili relaţii doză-efect în scopul de a fixa praguri de toxicitate. Valorile de prag se bazează pe următoarea teorie simplă; organismul poate tolera unele doze din orice substanţă chimică fără efecte dăunătoare şi invers, aproape orice substanţă poate cauza efecte dăunătoare în doze sficient de mari. Chimicalele foarte toxice pot fi definite prompt, dar a dovedi că o substanţă mai puţin evident toxică nu ar putea dăuna deloc, nimănui, nici odată, este imposibil. Pentru a reduce la minim riscul rezidual au fost utilizaţi factori de securitate pentru stabilirea valorilor de prag. Se discută unele aspecte economice ale aprecierii riscului prezentat de chimicale.

PANKOW, D., Z. Chem., **28**, nr. 4, apr. 1988, p. 136—141.

A.W.

DIVERSE

Modelul izolobal în chimia elementorganică. Articolul caută să dea o privire asupra modelului izolobal în chimia elementorganică. Termenul „izolobal" a fost introdus de R. Hoffmann în 1976, dar conceptul de relaţii electronice sau asemănare electronică este mai veche. Pentru a reconstrui compuşii elementorganici este necesară cunoaşterea structurii electronice a fragmentelor organice şi anorganice. Pentru legăturile din aceşti compuşi este suficient să cunoaştem orbitalii mari. ginali ai fragmentelor, cu alte cuvinte orbitalii cu activitate de valenţă ai fiecărui fragment. Două fragmente sînt izolobale dacă numărul, proprietăţile de simetrie, energia aproximativă şi forma orbitalilor marginali şi numărul electronilor din ei sînt similare — nu identice, dar similare. Simbolul introdus de Hoffmann pentru relaţia izolobală este: $\leftarrow\!\circ\!\rightarrow$ Una din utilizările modelului izolobal are loc în sens structural. Modelul permite înţelegerea esenţei simple a structurilor aparent complexe. Acest model mai este foarte util în sinteza compuşilor elementorganici. În prezentul articol se discută principiile de bază şi aplicaţiile modelului izolobal.

KRAUSE, H.-J., Z. Chem., **28**, nr. 4, apr. 1988, p. 129—135.

A.W.

Factori de ordine în sinteza organică. I. Recunoaşterea modelului ca metodă a analizei factoriale. În relaţiile de energie liberă lineară şi relaţiile de energie liberă, substituenţii sînt caracterizaţi prin aşa-numiţii parametri „electronici". De exemplu, parametrii σ_1 ai substituenţilor prezintă corelaţii directe cu parametrii χ_1 ai lui Tolman şi parametrii P introduşi de autori. Dar prin variaţiile sistematice ale fosforului tetraedric, autorii au găsit un nou set de parametri Δ prin care pot fi caracterizaţi în continuare substituenţi reprezentativi ca -OMe/-SMe şi -CMe_3/-$SiMe_3$ cu parametrii χ_1 sau P aproape identici. Influenţa opusă a substituenţilor asupra comportării chimice este determinată de semnul $+/-$ al parametrilor χ. Prin semnele parametrilor P şi Δ cu trifenilfosfan drept standard, se pot identifica factori de ordine alternativi, ca DO/ACC, EVEN/ODD şi S/AS. Fenomene de compensaţie numai prin autoorganizare fac aplicabile relaţiile LFE. Importanţa recunoaşterii modelului şi considerarea controlului absolut şi relativ explică controlul de ordine general în sintezele chimice.

HEIMBACH., P. , BARTIK, T., BOESE, R., SCHENKLUHN, H., SZEZENDZINA, G. şi ZEPPENFELD, E., Z. Chem., **28**, nr. 4, apr. 1988, p. 121—129.

A.W.

Acurateţea funcţiilor de distribuţie parametrică dublă utilizare pentru descrierea distribuţiilor dimensiunilor particulelor. Determinarea distribuţiei dimensiunilor particulelor din pulberi este în general efectuată prin sitare, particulele fiind separate în 6 pînă la 10 fracţiuni, în funcţie de dimensiunea lor. Analiza este adesea laborioasă şi de lungă durată. În acest context se depun eforturi pentru micşorarea numărului de fracţiuni, fără o descreştere semnificativă a acurateţii şi reproductibilităţii valorilor distribuţiei dimensiunilor particulelor. Aplicarea funcţiilor de distribuţie parametrică dublă a fost investigată atît teoretic cît şi practic, pe baza datelor experimentale. Se recomandă modul de selecţie şi numărul de fracţiuni şi se propune aplicarea ciclonului cu mai multe trepte.

PETROLL, J., TESKE, M. şi DE JONGE ., Hung. J. Ind. Chem., **15**, nr. 4, 1987, p. 389—401.

T.S.

Producţia de uree în Uzinele Chimice POLICE. În cadrul Uzinelor Chimice „Police" din R.P.P. s-a construit o instalaţie de uree de capacitate 1200 t/zi după licenţa firmei olandeze DSM Stamicarbon, proiectată de către firma Heurteys Industries, Paris. În articol sînt date caracteristicile principalelor utilaje şi echipamente. Instalaţia a fost pusă în funcţiune în luna august 1985 şi s-a rodat pînă în luna martie 1986. Datorită unor dificultăţi în funcţionarea aparaturii, capacitatea atinsă în anul 1987 a fost de numai circa 1150 t/zi, iar consumul de amoniac lichid a fost de 620 kg/t faţă de 580 kg/t proiectate. Alte consumuri specifice proiectate sînt: CO_2 — 770 kg/t, abur de 110 atm.—1500 kg/t şi energie electrică — 33 kWh/t. S-a realizat duritatea proiectată a granulelor de 15 kg/cm² pentru granule de ⌀ 2 mm, dar aceasta nu este satisfăcătoare pentru nevoile agriculturii poloneze şi urmează să fie îmbunătăţită.

CZYPEK, Z., Chemik, **41**, nr. 1, ian. 1988, p. 16—18.

T.A.

Determinarea unor parametrii ai materiilor prime şi a unor forme semisolide farmaceutice şi cosmetice printr-o metodă şi aparatură modificată. Avînd în vedere dificultatea efectuării unui control galenic, eficace şi rapid — în privinţa proprietăţilor reologice a materiilor prime şi a formelor semisolide farmaceutice şi cosmetice — se propun o metodă şi tehnică modificate, faţă de cele descrise anterior, care asigură reproductibilitatea şi precizia unor astfel de determinări. S-a studiat un concept al capacităţii acestora de întindere pe piele, ca un parametru de care trebuie să se ţină seama cînd se caracterizează aceste substanţe. Din determinarea suprafeţei obţinute la aplicarea unei cantităţi de 200 g într-un extensiometru (15×2 mm) cu un design propriu, s-au dedus o serie de corelaţii între concentraţia (% g/g) materiei prime care se adaugă la o bază de pomadă ca agent fluidifiant şi pentru vîscozitate şi respectiva capacitate de întindere pe piele (mm^2). S-a studiat variaţia capacităţii de întindere pe piele a vaselinei filante, ca excipient de bază în care se încorporează componentele secundare pentru vîscozitate (lanolina, oxid de titan) şi pentru fluidifiere (uleiul de parafină). Se propune o modificare a dispozitivului de determinare a capacităţii de întindere pe piele a materialelor semisolide descris anterior şi în literatura galenică, care majorează în special reproductibilitatea determinărilor.

CARRASCASA, P., SUNE NEGRE, J. M. şi TRILLOF C., Boll. Chim. Farm., **126**, nr. 8, aug. 1987, p. 330—335.

M.M.

Transformarea substanţelor lipofile prin biocatalizatori încapsulaţi. Articolul are două părţi. Prima tratează metabolismul alcanilor şi al acizilor graşi superiori în celulele de drojdie, prin acţiunea enzimelor localizate în organitele celulare, o atenţie specială acordîndu-se acţiunii peroxizomelor, anume bioconversiei unor asemenea compuşi liofili prin enzimele asociate de organitele — enzime biologic încapsulate. A doua parte este consacrată bioconversiei compuşilor lipofili şi greu solubili în apă în solvenţi organici miscibili cu apa şi în solvenţi organici cu conţinut de apă, prin biocatalizatori încapsulaţi în mod artificial.

FUKUI, S., Faf Sci. Technol., 90, nr. 3, mart. 1988, p. 89—92.

A.W.

Clorura de dodecildimetilamoniu — un biocid modern. În referat se arată că combinaţia unor proprietăţi tensioactive şi biocide face ca substanţa din titlu să fie un excelent agent activ în domenii ca dezinfecţia unor suprafeţe dure, a instalaţiilor de laborator, a pielei umane şi animale. Dintre avantajele acestui biocid se pot menţiona: un spectru de acţiune larg, fără lacune specifice, contra bacteriilor gram-pozitive şi negative, precum şi contra unor drojdii şi ciuperci de mucegai; toleranţă mare faţă de substanţe anionice; rezistenţă la ape dure; eficacitatea bactericidă este asigurată chiar şi în prezenţa unor mari cantităţi de substanţe organice; acţiunea bactericidă este exercitată într-un timp foarte scurt şi chiar la temperaturi scăzute de 4—10°C; activitate superficială ridicată şi astfel capacitate mare de umectare; toxicitate relativ redusă. Ca dezavantaje, existente însă şi la compuşii cuaternari de amoniu tradiţionali, se semnalează: activitate limitată de inactivare a virusilor şi tuberculocidă; lipsă de activitate specifică. Biocidul tratat mai prezintă avantajul unui preţ redus şi al unei toleranţe din punct de vedere ecologic.

GÜLLER, S., FRITSCHI, J. şi WEINREIS, P., Seifen-Öle-Fette-Waches, **114, (84)** nr. 5, 17 martie 1988, p. 169—173.

A.W.

Evoluţia toxicologică a produselor alimentare biotehnologice. Biotehnologia permite obţinerea unor produse diferite, care pot fi pentru beneficiar produse finite sau intermediare. Evaluarea toxicologică necesită o atenţie sporită în privinţa unor posibile proprietăţi dăunătoare, dar nu se deosebeşte în mod esenţial de consideraţii şi teste standard. Produsele proceselor biotehnologice pot fi evaluate după următoarele criterii: a) examinarea posibilelor pericole pentru cei care folosesc produsele; b) protecţia mediului de contaminări prin organisme derivate prin inginerie genetică şi c) reacţia emoţională a publicului la produse şi procese biotehnologice. Articolul este destinat în principal primului criteriu. Examinarea riscurilor potenţiale necesită luarea în consideraţie a microorganismelor care generează produsul, dacă produsul este un receptor de gene derivate de la alte organisme. Dacă s-a efectuat un transfer de gene, sînt necesare informaţii detailate asupra identităţii şi proprietăţilor sursei şi ale organismelor receptoare şi asupra transferului vectorului de expresie în gazdă. Examinarea produsului fermentorului se va face amănunţit, cu referiri speciale la detecţia unor toxine necunoscute şi a posibilelor mutagne. Primele consideraţii se referă la stabilitatea organismelor folosite şi la identitatea şi puritatea produselor genetice. Examinarea următoare a activităţii mutagene depinde de compatibilitatea cu un studiu în vitro. Acesta include mutaţie bacteriană, heptocite de şobolani primare (toxicitate, reformarea ADN, inhibarea sintezei de proteine) şi celule V 29 de hamster chinezesc (toxicitate şi citogeneză). În paralel pot fi efectuate teste asupra digestiei produselor alimentare. Dacă produsul testat nu este compatibil cu studiul in vitro, sînt disponibile teste în vivo privind formarea de micronuclee, analiza cromozomică a metafazei şi refacerea ADN. În afară de această examinare a activităţii mutagenice, urmează teste suplimentare după procedee standard privind securitatea la manipulare şi la furajare. farmacocinetica şi teratologia, toate rezultatele de teste fiind confirmate printr-o patologie completă.

PARISH, W. E., Fat Sci. Technol., **90**, nr. 3, mart. 1988, p. 93—96.

A.W.

Urme de metale în detergenţi şi frecvenţa de alergii. — Există oare date privind o legătură cauzală? Concluziile acestui referat sînt următoarele: Compuşii metalici ajung în cea mai mare parte în detergenţi din anumite materii prime care conţin aceste substanţe ca impurităţi; în cursul procesului de fabricaţie se produce o îmbogăţire a lor. Detergenţii conţin asemenea compuşi în concentraţii de cel mult cîteva ppm. Contactul cu concentratul de detergent, chiar dacă are loc, este de o foarte scurtă durată. Se poate presupune că consumatorul vine în contact direct cu urmele de metal numai în cursul spălării mîinilor, cînd însă concentratul a fost diluat de aproximativ 100 ori. Astfel este vorba de concentraţii de metale care au fost identificate la acelaşi ordin de mărime şi în multe alte produse şi chiar în alimente, de exemplu în lapte, ne mai vorbind de apa potabilă, unde asemenea concentraţii pot apărea ca valori maxime.

KÄSTNER, W., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **114**, nr. 5, 17 mart. 1988, p. 149—153.

A.W.

Importanţa siliconilor în cosmetica modernă. În domeniul îngrijirii părului au apărut noi polimeri siliconici organofuncţionali. Aceştia sînt semisubstantivi şi îmbunătăţesc tuşeul şi luciul părului. Trimetilsililamodimeticonele reduc timpul de uscare a părului în mod semnificativ. În domeniul antitranspirantelor şi al deodorantelor, siliconii volatili au ajuns foarte preţuiţi ca substanţe purtătoare. Cu aceste produse complet volatile este posibilă prepararea unor creioane şi geluri transparente. Sistemul de emulsie apă în silicon utilizat drept concentrat pentru aerosoli cu hidrocarburi ca gaz de antrenare micşorează inflamabilitatea. Pentru domeniul îngrijirii părului a fost elaborat un nou produs siliconic substantiv, care, în afară de aceasta, dă şi o senzaţie deosebit de plăcută pentru piele.

ROIDL, J., Seifen-Öle-Fette-Wachse, **114 (61)**, nr. 2, 4 febr. 1988, p. 51—54.

A.W.

Determinarea stabilităţii la oxidare a grăsimilor şi uleiurilor — Comparaţie între metoda cu oxigen activ (AOM) şi metoda Rancimat. Stabilitatea la oxidare este un parametru important pentru caracterizarea grăsimilor şi uleiurilor. Metoda cu oxigen activ (AOM) poate fi utilizată pentru determinarea acestui parametru. Totuşi, determinările periodice ale cifrei de peroxid cerute de metoda AOM fac ca această metodă să fie costisitoare şi să necesite multe operaţii. Metoda Rancimat, alternativă, se bazează pe determinarea conductometrică a produselor de descompunere volatili. Nefiind necesare titrările de peroxid pentru determinarea cifrei de peroxid, operaţiile cerute de metoda Rancimat sînt considerabil mai puţine. În afară de aceasta, spre deosebire de metoda AOM, metoda Rancimat

nu cere chimicale scumpe. Timpii de inducție, t_1, determinați prin cele două metode, utilizînd 6 grăsimi și uleiuri diferite, prezintă o bună corelație. Aceasta înseamnă, că metoda Rancimat furnizează rezultate echivalente cu cele ale metodei AOM, oferind astfel o alternativă atrăgătoare sub toate aspectele.

LÄUBLI, M. W., BRUTTEL, P. A. și SCHALCH, E., Fat. Sci. Technol. 90, nr. 2, febr. 1988, p. 56—58.

A.W.

Securitatea în construcția de aparatură chimică cu sticlă de borosilicat. Sticla de borosilicat este folosită pe scară largă în construcția de conducte, aparate și instalații complete în ingineria chimică și farmaceutică. O caracteristică a modului de construcție cu această sticlă este faptul că conductele și aparate sînt formate din părți asamblate prin flanșe, ceea ce condiționează o multitudine de poziții de asamblare, care trebuie să corespundă unor cerințe de etanșeitate. Se ajunge astfel la un sistem de module, ca multe avantaje pentru folosirea în practică: posibilitatea de schimbare a părților componente, modificări și reparații, desfacerea ușoară a părților din instalație la schimbările producției, posibilitatea de refolosire a părților componente în noi combinații pentru alte procedee de fabricație, depozitarea ușoară a părților de aparate sau instalații. Sticlele de borosilicat sînt foarte stabile față de agenții chimici și stabile ca formă pînă la temperaturi ridicate. Pentru evaluarea acestor sticle în ceea ce privește proprietățile chimice și termice, precum și stabilitățile, au fost elaborate norme naționale și internaționale. La folosirea sticlei ca material de construcție trebuie să se țină seamă și de anumite particularități speciale, cum ar fi rezistența mecanică limitată și necesitatea evitării unor tensiuni cauzate de căldură. În articol se discută măsurile de securitate — primare și secundare — care trebuie luate la fabricarea, transportul, montarea modulelor din sticle de borosilicat, precum și în timpul funcționării instalațiilor.

WEDWL, W., Chem.-Ing.-Tech., 60, nr. 4, apr. 1988, p. 266—273.

E.B

Încercări de modificare a policlorurii de vinil folosită în industria de încălțăminte, cu ajutorul prafului de cauciuc. S-a utilizat metoda de planificare statistică a experimentului pentru cercetarea influenței unor adaosuri de pînă la 10% deșeuri de silice și pînă la 20% praf de cauciuc (suma lor nedepășind 25,5%) ca și a gradului de divizare al celui din urmă asupra coeficientului de frecare a compoziției pe bază de PVC, de tip Polwiplast SBD folosită în industria încălțămintei mai ales ca material pentru tălpi. Coeficientul de freccare s-a măsurat în intervalul de temperatură 273—323 K și de presiune 11300—55000 Pa. Pe baza probelor de laborator s-a tras concluzia că, în condiții industriale, compozițiile conținînd PVC cu adaos de cele două produse menționate se pot realiza prin simplă amestecare mecanică. S-a constatat că adaosul de 5% silice cu diametrul particulelor de 0,2 mm și 10% praf de cauciuc cu diametrul particulelor 0,2 sau 0,5 mm influențează favorabil rezistența compoziției la frecare.

GISIELSKI, L.și JURKOWSKI, B., Polimery, 33, nr. 1, ian. 1988.p. 24—26

T.A

Influența structurii combinațiilor organometalice asupra aderiunii cauciucului la cord din oțel alămit. Pe lîngă alămirea cordului de oțel, aderența cauciucului la acesta se îmbunătățește prin adăugarea la amestecurile de cauciuc a unor combinații organometalice. În acest sens s-a cercetat influența atomului de bor în aditivii folosiți în scopul menționat, ca și înlocuirea cobaltului din aceste substanțe, cu nichel. Au fost sintetizate substanțe de tip $B(-OMOCOCH_2R_2)_3$ și $M(-OCOCHR_2)_2$. Toate substanțele testate nu au avut influență asupra caracteristicilor de vulcanizare ale amestecurilor de cauciuc. În aceste substanțe M = Co sau Ni, iar R = alchil ramificat. Substanțele cu conținut de cobalt favorizează în mai mare măsură adezivitatea cauciucului la cord de oțel în comparație cu cele pe bază de nichel. În cazul combinațiilor cobaltului prezența borului are o influență pozitivă netă asupra adeziunii ceea ce nu s-a observat în cazul adivilor pe bază de nichel.

KOSAR, K., GÖGH, T., VOLF, J., MESZAROSOVA, K. și MICHALIKOVA, Z., Plasty a Kaucuk, 25, nr. 1, ian. 1988, p. 9—12.

T.A.

Cercetarea rezistenței față de expunere la factori climaterici a polietilentereftalatului autoextinctor armat cu fibre de sticlă. S-a demonstrat că îmbătrînirea artificială și naturală sub influența factorilor climaterici nu afectează tensiunea de rupere, rezistența la șoc fără crestare, indicele de oxidare și rezistența la curenți de scurgere a polietilentereftalatului armat cu 30% fibre de sticlă și conținînd 5% fosfor roșu. Alungirea relativă la rupere se micșorează la îmbătrînire în mică măsură. Aceste rezultate arată că produsul investigat rezistă bine la factorii climaterici și poate fi utilizat în industria electronică. Stabilindu-se că îmbătrînirea timp de 6 luni în condiții naturale corespunde la 500 ore de îmbătrînire artificială, se poate elimina testarea acestui tip de materiale timp îndelungat înlocuind-o prin testare cu metoda de îmbătrînire accelerată.

SILIN-BORANOWSKA, L., Polimery, 33, nr. 1, ian. 1988, p. 27—28.

T.A.

Utilizarea unor deșeuri de polimeri și a altor adaosuri pentru prepararea amestecurilor cu asfalt. În vederea valorificării deșeurilor de materiale plastice s-a experimentat utilizarea amestecurilor de copolimer acrilonitril-butadienă-stiren cu polistiren și a altor reziduuri de materiale macromoleculare ca adaosuri la asfaltul folosit ca material hidroizolant. Modul de preparare a deșeurilor ce urmează a fi utilizate depinde de caracteristicile acestora. Aspectele morfologice au fost studiate cu ajutorul microscopiei electronice atît pentru materiile prime cît și pentru amestecurile rezultate. Prin utilizarea compoziției optime constînd din 25% astfalt AU-35, cîte 20% coagulat de cauciuc butadien-stirenic și amestec de deșeuri ABS+PS, 3% praf de cauciuc, 10% negru de fum Chezacarb EC și 22% rășini, s-a realizat un material cu punctul de înmuiere crescut de la 39 la 140°C cu ceilalți parametri fizici comparabili cu ai materialului ESHA-IZOTON, considerat ca standard pe plan mondial.

DAVID, K. și PELZBAUER, Z., Plasty a Kaucuk, 25 nr. 1, ian. 1988, p. 12—17.

T.A.

Influența adaosului de di(hidroximetil)uree și a produselor de condensare a acesteia cu dioli asupra proprietăților spumelor rigide de poliuretan-poliizocianați. În vederea îmbunătățirii rezistenței la foc a unor importante materiale izolante, cum sînt produsele din titlu, s-a cercetat influența modificării acestora prin adăugare de di(hidroximetil)uree și produsele ei de condensare cu etilenglicol și tiodietilenglicol, asupra proprietăților termice și mecanice ale acestor spume. S-a constatat că numai modificarea polimerilor expandați de tip poliuretan-poliizocianat cu produsul de condensare a di(hidroximetil-ureei cu tiodietilenglicol duce la obținerea produselor cu rezistență la foc mărită fără a afecta proprietățile mecanice. Ceilalți agenți de modificare încercați, deși îmbunătățesc rezistența la foc, nu pot fi recomandați ducînd la o fragilitate mărită a produselor.

CZUPRYNSKI, B., MASLOWSKI, H., KOZLOWSKI, K., Polimery, 33, nr. 1, ian. 1988, p. 16—19.

T.A.

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacția: Calea Plevnei 139, Sectorul VI, 77 131 București, CP 12—202, telefon 49.22.60, telex 10944 ichim.
Administrația: I.A.D.T.I.Ch.P. — București, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 49 53 54 sau 49 65 80, int. 148; cont virament 30.14.6.03.01, B.N.R.S.R filiala sectorului IV. Abonamente și comenzi de publicitate se primesc pe adresa administrației. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia sector export — import presă, P.O. Box 12 — 201, telex 10376 — prsfir, București, Calea Griviței nr. 64 — 66. România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică", Calea Șerban Vodă — 133, București

Index 44304

UN PRODUS SOLID—TRIFOSGENUL

ÎNLOCUITOR AL FOSGENULUI

Se cunosc dificultăţile pe care le provoacă lucrul cu fosgen gazos: restricţii la transport şi condiţii deosebite de securitate, substanţa este greu de manipulat şi greu de dozat. Din acest motiv, de multe ori randamentele nu sînt reproductibile.

Utilizarea bis(triclormetil)carbonatului în loc de fosgen are avantajul manipulării unui produs solid şi este echivalent din punct de vedere chimic cu 3 mol fosgen.

Caracteristicile trifosgenului

- aspect: cristale incolore, higroscopice
- miros: sufocant
- formulă moleculară: $C_3Cl_6O_3$
- formulă structurală: $Cl_3—C—O—\overset{\overset{O}{|}}{C}—O—CCl_3$
- masă moleculară: 296,73
- punct de topire, °C: 78,3
- punct de fierbere, °C: 203/760 mm Hg cu descompunere parţială 124/50 mm Hg, 117/36 mm, 105/22 mm
- solubil în: benzen, eter, eter de petrol, acetonă, tetraclorură de carbon, cloroform, clorfenoli, acetat de *n*-butil, *o*-diclorbenzen, dioxan etc.
- densitate, g/cm³: 2,00 în stare solidă (25°C); 1,629 în stare fluidă (80°C)

Bis(triclormetil) carbonatul se volatilizează parţial la temperatura ambiantă şi distilă la presiunea normală fără descompuneri esenţiale. Prin distilare în sistem închis, la 310°C, timp de 2,33 h nu au loc descompuneri remarcabile, dar la 360°C se descompune după 3 h în fosgen. Este rezistent faţă de acidul sulfuric la orice temperatură şi faţă de hidroxidul de sodiu la rece.

Trifosgenul are atît proprietăţi deshidratante, cît şi clorurante şi poate servi pentru introducerea grupărilor triclormetoxicarbonil sau carbonil în moleculele substanţelor organice.

Reacţionează cu alcoolii, fenolii şi aminele în acelaşi mod ca şi fosgenul, compoziţia produselor de reacţie depinzînd de condiţiile alese şi de raportul reactanţilor.

Avantajele sale evidente faţă de fosgen, cum ar fi dozarea simplă şi reproductibilitatea randamentelor, precum şi utilizarea acestui produs acolo unde nu se poate lucra cu fosgen gazos vor contribui la extinderea utilizării TRIFOSGENULUI ca un înlocuitor solid şi sigur al fosgenului.

Acest produs poate fi livrat de către Centrul de Cercetări — Rîmnicu-Vîlcea în colaborare cu Institutul Politehnic — Timişoara.

Informaţii suplimentare se pot cere la Institutul Politehnic — Timişoara, Facultatea de Tehnologie Chimică, Catedra de Chimie Organică şi Tehnologie Organică, telefon 961/34966, sau Centrul de Cercetări Rîmnicu-Vîlcea, telefon 947/13609.

LEUNA-Lizenzen

LICENȚE—recunoscute pe plan internațional

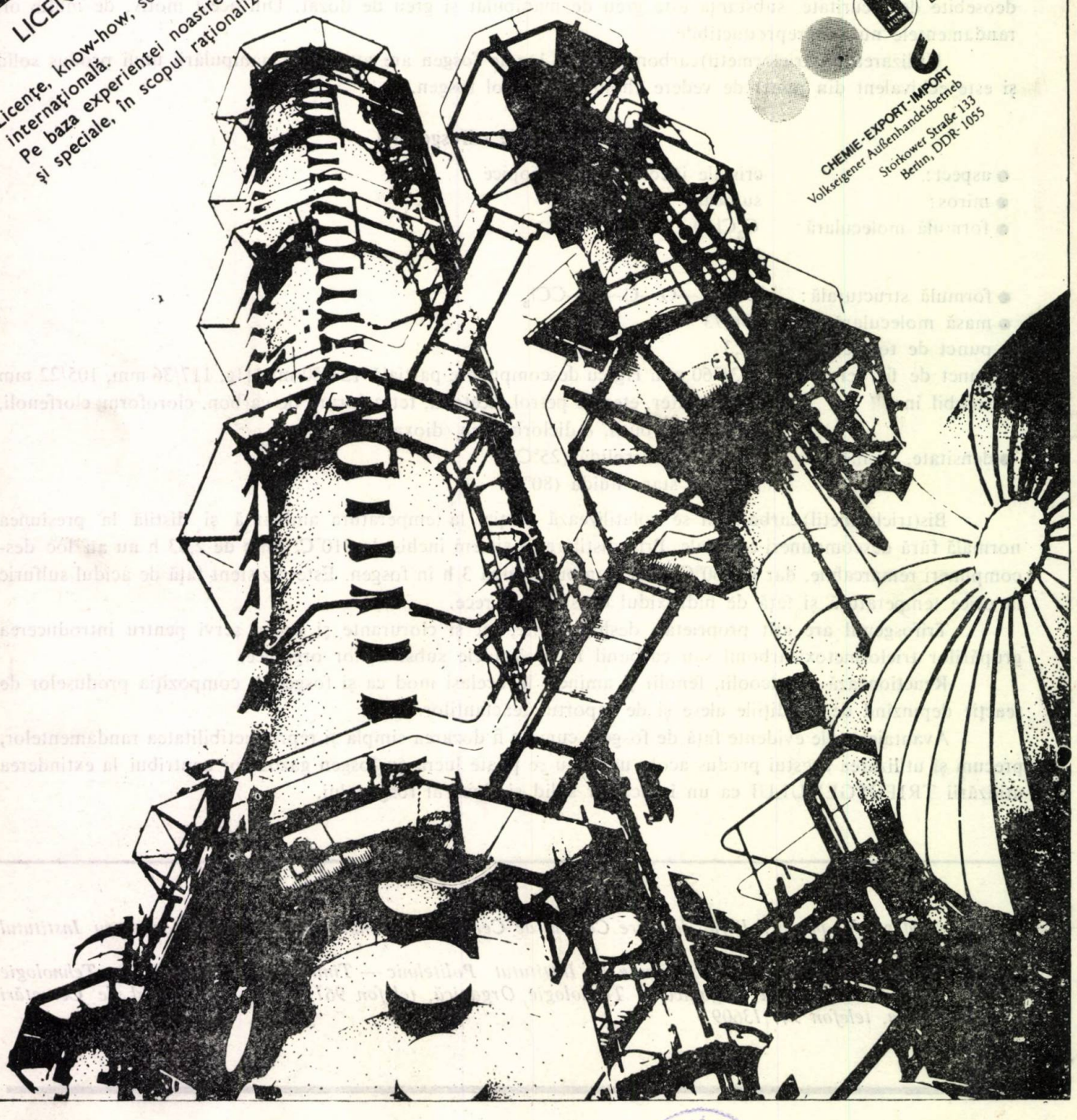
Licențe, know-how, software din Leuna — o contribuție la cooperarea internațională.
Pe baza experienței noastre vă oferim soluții pentru cazuri deosebite și speciale, în scopul raționalizării și creșterii productivității.

Oferta noastră cuprinde:
- procedee pentru prelucrarea deșeurilor din acid sulfuric, în urma rafinării uleiurilor din hidrocarburi;
- procedee și know-how pentru prelucrarea petrolului;
- sisteme de programe pe computer COMDAT pentru băncile de date;
- metode moderne de analiză pentru fabricarea și prelucrarea maselor plastice.

Sîntem expozanți la edițiile de primăvară și toamnă ale tîrgului de la Leipzig.

VEB Leuna-Werke
»Walter Ulbricht«
Leuna, DDR-4220

CHEMIE-EXPORT-IMPORT
Volkseigener Außenhandelsbetrieb
Storkower Straße 133
Berlin, DDR- 1055



DEWAG Halle

INDUSTRIAL CENTRAL FOR MEDICINAL DRUGS AND COSMETICS

imeco

offers:

pellamar®
Dr. Ionescu-Gâlmeanu

formula 2

Original Romanian Cosmetics

- tonic lotion; cleansing milk; hydrating day cold cream for dry and oily complexion; nourishing night cold cream; emollient eye cream; massage cream
- active ingredients extracted from sapropelic muds
- specially meant for sensitive complexions
- make your skin-supple, emollient, smooth

Producer:

Miraj
Enterprise for Cosmetics
5, Răcari St.
Telephone: 21 21 84
Telex: 10896
Bucharest, Romania

Exporter:

Chimica Foreign Trade Company
202 A, Independenței Spl.
Bucharest, Romania
Telephone: 49 50 60, 49 50 10
Telex: 11489, 10073 chico-r

ÎNTREPRINDEREA METALURGICĂ

Neferal

B-dul Biruinței nr. 100, sector II, București 73951

Telefon 27 60 40 • Telex 11725.

PRODUCE ȘI LIVREAZĂ:

- Aliaje pe bază de cupru-bronzuri-alame, plumb-staniu. -antimoniu, aluminiu pentru turnătorii sau alte scopuri.
- Aliaje de lipit sub formă de bare, sîrmă sau tuburi cu pastă decapantă.
- Aliaje antifricțiune pentru lagăre.
- Aliaje tipografice.
- Aliaje pe bază de zinc pentru turnare sub presiune.
- Amestecuri de carburi dure, gata de presare.
- Plăcuțe din carburi dure pentru așchiere.
- Produse sinterizate din carburi dure.

OFERĂ COLABORĂRI PERMANENTE:

întreprinderilor din țară, care dețin materiale refolosibile cu conținut de metale neferoase, pentru prelucrarea acestora în aliaje pentru turnătorii, în condiții de randament optim de extracție a metalului, consum redus de energie și materiale auxiliare, obținere de prealiaje neferoase sau produse finite, conform normelor de fabricație în vigoare.

Pentru relații adresați-vă direct conducerii întreprinderii la telefoanele 27 42 80 și 27 25 95 sau Biroului P.P.U.P

ROMANIAN TYRES

COMFORT, SECURITY, LONG-RAGE ON ANY ROAD!

The Romanian tyre-manufacturing industry offers for export high quality products, under world—wide known trade marks Danubiana and **VICTORIA**

From the export list:

- Radial car tyres, steel belted — D210, D218, D310.
- Radial car tyres, textile belted — D91, D201, D202.
- Radial lorry tyres, steel belted and all-steel — D410, D510, D530.
- Lorry tyres, cross-ply — V78, V95, V122, D135, D136.
- Tyres for tractors and other agricultural machines, bias and radial construction.

EXPORTER:

DANUBIANA — Foreign Trade Company
Bucharest — Romania ● 10, Republicii Blvd. ● P.O.B.: 1—74
Phone: 15.60.51 15.60.52 ● Telex: 11184 11697 Danex-R

Chimica

ROMANIAN DRUGS

1989 APR 06

TRADE MARKS KNOWN WORLD-WIDE!

- GEROVITAL H3® — general stimulant for metabolism.
- ASLAVITAL® — growth stimulant for children.
- BOICIL® — antialgic, decontractant, antirheumatic.
- TROFOPAR® — hepatoprotective, hepatotrophic.
- RODILEMID® — herpes medication.
- APILARNIL® — complex tonic, based on bee products.

Exporter:

CHIMICA
Foreign Trade Company

Bucharest – Romania
202 A, Splaiul Independenței
P.O.B.: 5915
Telephone: 49.43.35
Telex: 011489/010073 Chico-R
Fax: 49.67.85

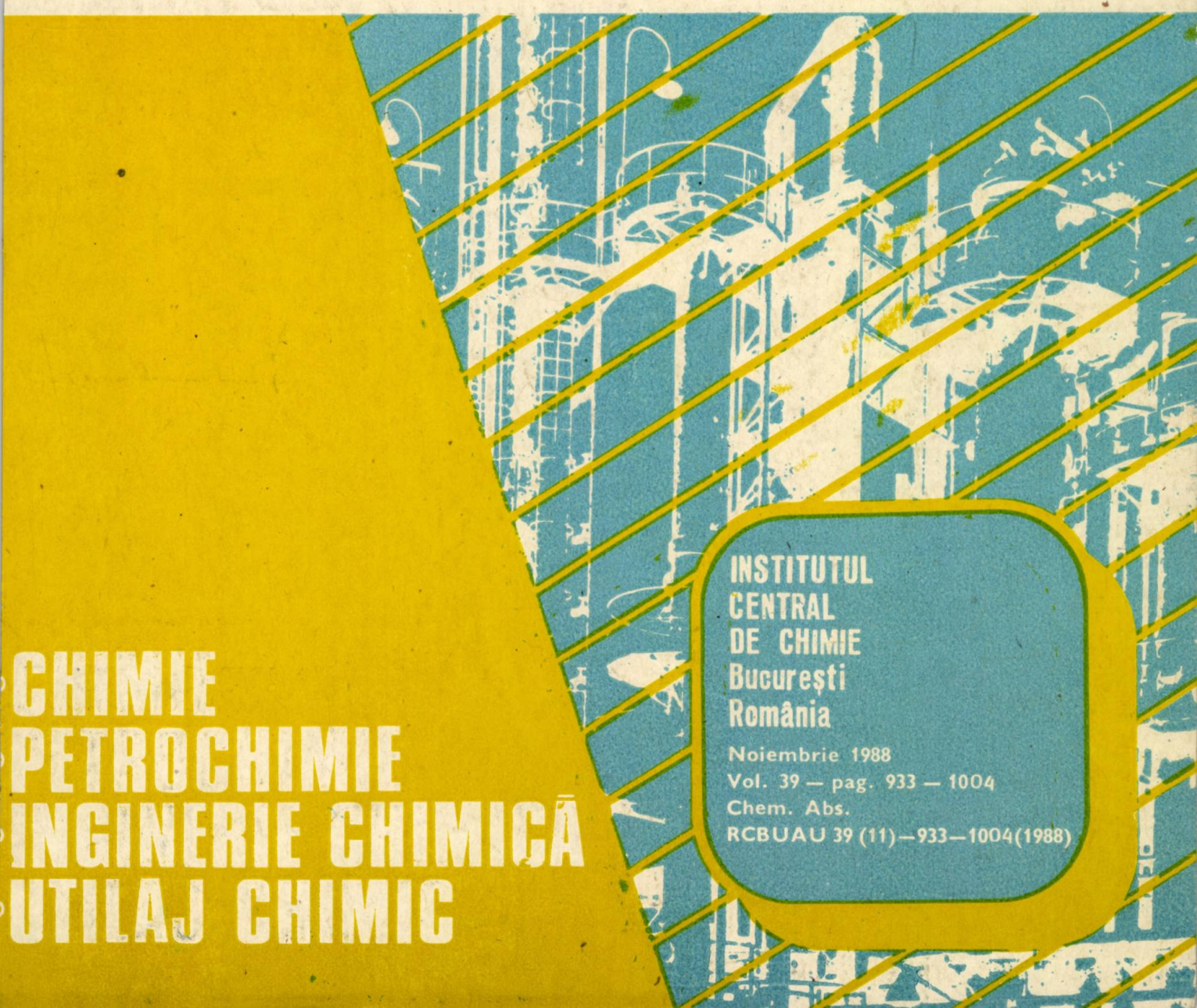
E 1446

11.88

REVISTA DE CHIMIE

Referálva

R 1989 FEB 15



INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

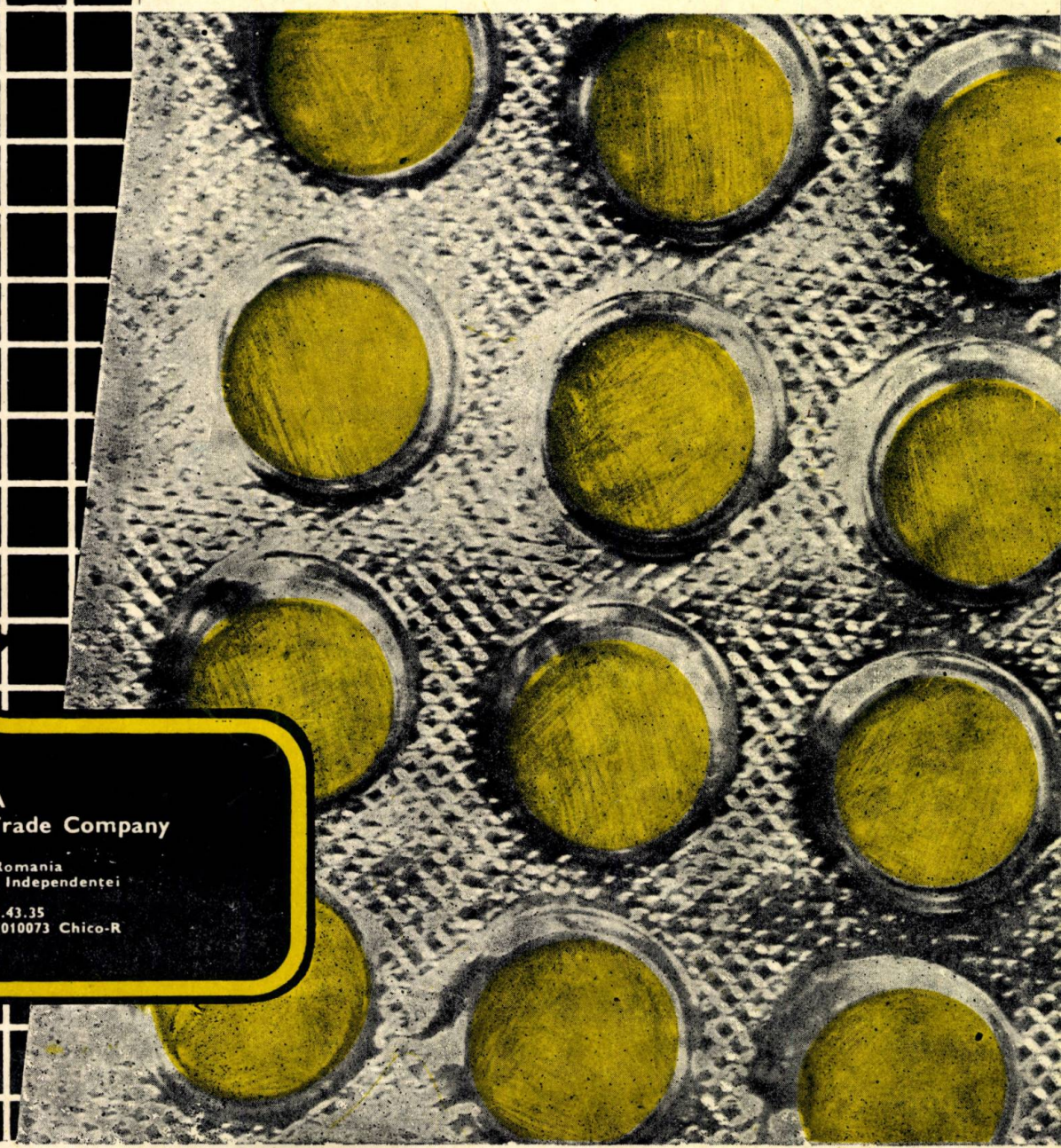
Noiembrie 1988
Vol. 39 — pag. 933 — 1004
Chem. Abs.
RCBUAU 39 (11)—933—1004(1988)

- CHIMIE
- PETROCHIMIE
- INGINERIE CHIMICĂ
- UTILAJ CHIMIC

ROMANIAN DRUGS

TRADE MARKS KNOWN WORLD-WIDE!

- GEROVITAL H3® — general stimulant for metabolism.
- ASLAVITAL® — growth stimulant for children.
- BOICIL® — antialgic, decontractant, antirheumatic.
- TROFOPAR® — hepatoprotective, hepatotrophic.
- RODILEMID® — herpes medication.
- APILARNIL® — complex tonic, based on bee products.



Exporter:

CHIMICA
Foreign Trade Company

Bucharest – Romania
202 A, Splaiul Independenței
P.O.B.: 3915
Telephone: 49.43.35
Telex: 011489/010073 Chico-R
Fax: 49.67.85

REVISTA DE CHIMIE

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
Bucureşti
România

COLEGIUL DE REDACŢIE

MARIA IONESCU (preşedinte); GAVRIL MUSCA (vicepreşedinte); SEVER ŞERBAN; (vicepreşedinte).

FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI; EMIL GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA; IONEL HAIDUC; VALERIU JINESCU; DIAMANTA LAUDONIU; CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; BUJOR OLTEANU; NICOLAE POPOVICI; IULIU RUŢĂ; CONSTANTIN SÂRBU; TEODOR ŞUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU

NELIA MIHĂILĂ (redactor şef); VICTORIA ANTONIU (secretar principal de redacţie); CAMELIA SUCIU (redactor)

ORSZÁGOS MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖZPONTI SZOLGÁLAT

noiembrie 1988
vol. 39, pag. 933—1008
Chem. Abs:
RCBUAU 39 (11) 933—1008 (1988)

11

I. SEBE, C. SIDON şi I. NIŢU
Pigmenţi organici derivaţi ai 6-clorcrezidinei 937

L. PARUTA şi A. BOLDIJAR
Carbonaţi bazici ai unor metale tranziţionale — indicatori de temperatură 941

D. BÎLBĂ şi A. NACU
Mecanismul sorbţiei galiului (III) pe celuloze fosfat 944

L. STOICA
Separarea prin flotaţie a Cu (II) din soluţii diluate cu colectori aminici 947

S. PETRESCU şi C. CALISTRU
Studiul procesului de dizolvare a KCl în soluţie de $(NH_4)_2SO_4$. III. Modelarea matematică 954

I. BALASANIAN, I. GRIGORIU şi F. DAN
Optimizarea regimului tehnologic al reactoarelor catalitice cu un strat folosind metode numerice directe 959

C. ANGHEL şi V. ANGHEL
Productivitatea centrifugelor. Indice de productivitate 965

E. M. PICĂ
Compararea curenţilor de etalonare, în mediu gazos şi lichid, a senzorilor amperometrici pentru oxigen, cu membrană 970

M. V. POPA, C. CIMPOERU şi L. SCHMIDT
Pasivarea oţelului inoxidabil W.1. 4306 în medii de acid azotic 972

A. PAVEL
O metodă generală de analiză a capacităţii portante, în condiţii de fluaj, pentru componentele turnate ale serpentinelor de reacţie din cuptoarele tubulare ale instalaţiilor de piroliză 976

Biotehnologie 994 • Brevete 981, 993, • Documentare 996 • Noutăţi pe meridiane 984 • Recenzii 936, 964

CONTENTS

I. SEBE, C. SIDON, I. NIȚU

Organic Pigments- 6-Chlorocresidine Derivatives 937

L. PARUTA, A. BOLDIJAR

Basic Carbonates of Some Transition Metals — Temperature Indicators 941

D. BÎLBĂ, A. NACU

Mechanism of Gallium Sorption (III) on Phosphate Pulp 944

L. STOICA

Separation by Flotation of Cu (II) from Diluted Solutions with Aminic Collectors 947

S. PETRESCU, C. CALISTRU

KCl Solving Process in a $(NH_4)_2SO_4$ Solution. III. Mathematical Modelling 954

I. BALASANIAN, I. GRIGORIU, F. DAN

Optimization of the Functioning of Single-Bed Catalytic Reactors by Direct Numerical Methods 959

C. ANGHEL, V. ANGHEL

Productivity of Centrifuges. Productivity Index 965

E. M. PICĂ

Comparison of the Calibration Currents in Gaseous and Liquid Media, of the Ammetric Membrane Sensors for the Oxygen 970

M. V. POPA, C. CIMPOERU, L. SCHMIDT

Passivation of W.1. 4306 Stainless Steel in Nitric Acid Media 972

A. PAVEL

General Method for the Analysis of the Bearing Capacity, under Creeping Conditions for Cast Components of the Reaction Coils in Pipe Furnaces of the Pyrolysis Plants 976

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202 România

СОДЕРЖАНИЕ

И. СЭБЭ, К. СИДОН, И. НИЦУ

Органические пигменты, производные 6-хлоркрезидина 937

Л. ПАРУТА, А. БОЛДИЖАР

Основные карбонаты некоторых переходных металлов—индикаторы температуры 941

Д. БЫЛБЭ, А. НАКУ

Механизм сорбции галлия (III) на фосфатной целлюлозе 944

Л. СТОЙКА

Выделение Cu (II) из разбавленных растворов флотацией с аминными коллекторами 947

С. ПЕТРЕСКУ, К. КАЛИСТРУ

Исследование процесса растворения KCl в растворе $(NH_4)_2SO_4$. III. Математическое моделирование 954

И. БАЛАСАНЯН, И. ГРИГОРИУ, Ф. ДАН

Оптимизация технологического режима однослойных каталитических реакторов с использованием непосредственных числовых методов 959

К. АНГЕЛ, В. АНГЕЛ

Производительность центрифуг. Показатель производительности 965

Е. М. ПИКЭ

Сравнение калибровочных токов мембранных амперометрических сенсоров кислорода, в газообразной и жидкой среде 970

М. В. ПОПА, К. ЧИМПОЕРУ, Л. ШМИДТ

Пассивация нержавеющей стали W.1. 4306 в азотнокислых средах 972

А. ПАВЕЛ

Общий метод анализа несущей способности, в условиях ползучести, литых компонентов реакционных змеевиков трубчатых печей пиролизных установок 976

Желающие вступить в переписку авторами могут обратиться последующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139,. C.P. 2—202 România

INHALT

I. SEBE, C. SIDON, I. NIŢU

Von dem 6-Chlorcrezidin anfallende Pigmente 937

L. PARUTA, A. BOLDIJAR

Basische Carbonate von Übergangsmetallen. Temperaturindikatoren 941

D. BÎLBĂ, A. NACU

Das Mechanismus der Gallium (III)-sorption auf Phosphatzellulose 944

L. STOICA

Flotationstrennung von Cu (II) aus verdünnten Lösungen mit Aminsammler 947

S. PETRESCU, C. CALISTRU

Untersuchung des Lösungsprozesses von KCl in $(NH_4)_2SO_4$-Lösung. III. Mathematische Modellierung 954

I. BALASANIAN, I. GRIGORIU, F. DAN

Optimierung des technologischen Regyms der katalytischen Einbettreaktoren unter Anwendung der direkten numerischen Methoden 959

C. ANGHEL, V. ANGHEL

Ausbeute der Zentrifugen. Der Ausbeutewert 965

E. M. PICĂ

Vergleich der Eichungsströmen in gasförmigem und flüssigem Medium der Ampermeterfühler mit Membran für Sauerstoff 970

M. V. POPA, C. CIMPOERU, L. SCHMIDT

Passivierung des rostfreien Stahls W.1. 4306 in Salpetersäuremedien 972

A. PAVEL

Eine allgemeine Analysemethode der Tragfähigkeit unter Kriechbedingungen, für die Gusskomponenten der Reaktionsschlangen aus den Rohröfen der Pirolyseanlagen 976

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

SOMMAIRE

I. SEBE, C. SIDON, I. NIŢU

Pigments organiques dérivés de 6-chlorcrésydine 937

L. PARUTA, A. BOLDIJAR

Carbonates basiques de quelques métaux de transition. Indicateurs de température 941

D. BÎLBĂ, A. NACU

Mécanisme de la sorption du gallium (III) sur celluloses phosphate 944

L. STOICA

Séparation par flotation du Cu (II) des solutions diluées avec collecteurs aminiques 947

S. PETRESCU, C. CALISTRU

Recherche du processus de dissolution du KCl en solution de $(NH_4)_2SO_4$. III. Simulation mathématique 954

I. BALASANIAN. I. GRIGORIU, F. DAN

Optimisation du régime technologique des réacteurs catalytiques à une couche en employant des méthodes numériques directes 959

C. ANGHEL, V. ANGHEL

Productivité des centrifugeuses. Indice de productivité 965

E. M. PICĂ

Comparaison des courants d'étalonnage en milieu gazeux et liquide, des sensors ampérométriques pour oxygène, à membrane 970

M. V. POPA, C. CIMPOERU, L. SCHMIDT

Passivation de l'acier inoxydable W.1. 4306 en milieu d'acide azotique 972

A. PAVEL

Une méthode générale d'analyse de la capacité portante, en conditions de fluage, pour les composants coulées des serpentines de réaction des fours tubulaires des installations de pyrolyse 976

Les personnes désirant de mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131 Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12—202 România

recenzii

E. NICULESCU-MIZIL: **„Teoria eficienței"**, Ed. Academiei R.S.R., București, 1988,

Apariția recentă a acestei lucrări, consacrată studiului eficienței, prezintă un deosebit interes, atît prin tematica abordată, cît și prin competența autorului în domeniul complex al conducerii activității social-economice, datorată experienței sale îndelungate în ramura industriei chimice. Rod al unei munci susținute și îndelungate, volumul aduce o serie de concepte și modalități noi de modelare a eficienței, legate în special de procesele de conducere a activității social-economice, împletind în mod strîns teoria și metodologia economică cu aparatul matematic modern. Cartea nu limitează interdependența efort-rezultat, care constituie esența eficienței, la spațiul economic, ci extinde conținutul acestei categorii științifice la toate domeniile de activitate social-economică, astfel încît să reflecte toate implicațiile generate de activitatea umană.

Definirea conceptului de eficiență și cuantificarea sa sînt unele dintre cele mai controversate probleme ale științei contemporane. Economia de muncă vie și muncă trecută, care constituie, în esență, conținutul categoriei eficiență în ceea ce privește elementul „efort", trebuie raportată în mod judicios la întregul complex de elemente implicate în factorul „efect", dintre care numeroase nu pot fi măsurate.

A afirma că este imposibilă cuantificarea tuturor efectelor generate de o activitate socială, mai ales că aceste efecte se extind la diferitele stadii ale procesului social, ar fi o atitudine sterilă, care ar dezarma omul de știință în căutarea progresului social. Se remarcă preocuparea de a elabora un sistem complex de indicatori de eficiență, pe baza unei viziuni cibernetice a interconexiunilor existente în realitatea social-economică, care să servească în procesul de luare a deciziei de către factorii de conducere. Posibilitățile de modelare a eficienței, îndeosebi în sfera economică, au fost și sînt transpuse în practică printr-o serie întreagă de formule, elaborate pentru a estima raportul efort — efect în variate domenii de activitate și la diferite nivele de conducere. Prezentarea sintetică a acestor modele contribuie la o mai bună înțelegere a fundamentelor teoriei eficienței, elaborate de către autor.

Spațiul cel mai larg se acordă în lucrare modelării categoriilor de eficiență, și, în primul rînd, a eficienței economice, considerată categoria centrală de eficiență. Dacă pentru economia politică pivotul este categoria valoare, pentru disciplina politică economică, acest pivot îl formează eficiența economică, care este, în mod obiectiv, mobilul central în întreaga activitate economică. Consecvent acestei teze, se analizează, în mod multilateral, criteriile după care ar trebui abordat conceptul de eficiență a activității economice. Pe baza acestor criterii, se prezintă un sistem complex de indicatori, care răspunde atît cerinței de a arăta mărimea exactă a eficienței, privită sub diferite unghiuri și modificările ei în timp, cît și cerinței de a arăta direcția și gradul de influență a fiecărui factor și ale ansamblului de factori. În cadrul acestui sistem, se analizează eficiența economică a investițiilor, a activității în producția materială, a utilizării fondurilor fixe, a utilizării forței de muncă, a acumulărilor, a comerțului exterior etc., discutîndu-se semnificația economică a fiecărui indicator utilizat în practica economică.

Determinarea eficienței economice pe baza indicatorilor naturali nu poate avea decît un caracter limitat, astfel că, pentru o măsurare corectă a eficienței economice, trebuie să se recurgă la indicatori valorici. În aceste condiții, exprimarea raportului dintre efort și efect în analiza eficienței economice se bazează pe sistemul de prețuri în vigoare, calitatea acestor prețuri avînd un rol determinant în evaluarea nivelului și dinamicii eficienței economice. Opiniile volumului în acest domeniu, deosebit de important pentru judecarea rezultatelor reale ale activității economice, constituie un sprijin efectiv în procesul decizional.

În condițiile revoluției științifico-tehnice contemporane, cînd cheltuielile pentru cercetarea științifică și dezvoltarea tehnologică au o pondere importantă în utilizarea venitului național, tratarea amplă a problemelor eficienței științifice, tehnice și tehnologice constituie un mare ajutor pentru cadrele care lucrează în sfera cercetării științifice fundamentale și aplicate. Cuantificarea raportului efort-efect în acest domeniu prezintă particularități, relevate în lucrarea recenzată. În acest context se înscrie preocuparea de a se determina și eficiența economică a informaticii.

Modelarea categoriilor de eficiență este finalizată în cuantificarea eficienței sociale, care nu poate fi formalizată ca un raport dintre suma eforturilor și suma rezultatelor de naturi diferite întreprinse și obținute la anumite momente date, în carte propunîndu-se să fie formalizată ca o dependență **funcțională.** Această concepție se bazează pe interdependența dintre economic și social; economicul și socialul privesc și studiază viața socială, dar din puncte de vedere diferite. Creșterea eficienței economice este o premisă a creșterii eficienței sociale și, totodată, trebuie în mod necesar să ducă la creșterea acesteia din urmă.

Volumul recenzat clarifică raportul dintre eficiență și optimizare. Sporirea eficienței este favorizată de optimizarea economică, care presupune existența unui echilibru economic. Optimul social-economic implică nu numai echilibrul economic, ci și realizarea unei eficiențe economice maxime, ținînd seama de utilizarea resurselor disponibile la un moment dat și de satisfacerea cerințelor unui criteriu de optimizare. Economia națională fiind un sistem alcătuit din subsisteme, este evident că realizarea optimului social-economic impune satisfacerea criteriilor de optim, atît la nivel macro- și micro-economic, implicat și la nivel de ramură. În acest context, optimizarea cuprinde și maximizarea creșterii eficienței economice, atît în producția industriei chimice, cît și la utilizarea și consumul produselor chimice; exemple elocvente în acest sens le reprezintă posibilitățile de îmbunătățire a structurii producției petrochimice, utilizarea eficientă a îngrășămintelor chimice în agricultura socialistă etc.

Ultimul capitol al lucrării tratează o problemă neabordată pînă în prezent în literatura științifică din țara noastră, și anume, legătura dintre teoria eficienței și teoria „catastrofei". Pentru a înlătura o înțelegere greșită a temei „catastrofei", este binevenită sublinierea că, în acest context, termenul de „catastrofă" exprimă altceva decît semantica sa, și anume un „salt" neașteptat, pozitiv sau negativ, determinat de sarcini, mutații, fenomene și discontinuități energetice, sonice, mecanice, economice etc. Ori, este incontestabil, că, în funcționarea oricărui sistem economic, apar, la un moment dat, puncte critice. Existența mai multor puncte critice poate determina comportarea „în salturi" a eficienței sistemului între două puncte de echilibru, cu deplasări continue sau bruște. Pentru optimizarea funcționării economiei naționale utilizarea aparatului matematic propus de teoria „catastrofei" poate contribui la maximizarea creșterii eficienței social-economice. Continuarea cercetării acestei probleme de către autor în direcția aplicării teoriei „catastrofei" la realitățile economice concrete (eventual, chiar în ramura industriei chimice) ar reprezenta o împletire fericită dintre teorie și practică, care ar putea constitui o atracție și pentru specialiștii noștri chimiști.

Rezervele de creștere a eficienței economice în industria chimică a Romîniei socialiste sînt mari. Cartea exemplifică aceasta prin eficiența măsurilor de perfecționare tehnologică în industria detergenților, care duc la o mai bună utilizare a resurselor materiale, ceea ce determină o majorare substanțială a venitului net planificat. Totodată, prezintă un deosebit interes ilustrarea posibilităților de evaluare a eficienței economice a cercetării științifico-tehnice, pe baza principalilor indicatori de efort și rezultat realizați timp de trei ani, consecutiv, într-un centru de cercetări al unei subramuri a industriei petrochimice. Extinderea metodelor de cuantificare a eficienței economice analizate în lucrare constituie o premisă majoră a îmbunătățirii procesului decizional în activitatea social-economică.

Stilul clar și redactarea textului conferă lucrării o ținută elevată, făcînd-o accesibilă specialiștilor din cele mai diferite domenii de activitate, interesați să ridice la un grad înalt de eficiență rezultatele muncii lor.

M. HOROVITZ

ION SEBE
CARMEN SIDON
ILEANA NIŢU

Pigmenţi organici derivaţi ai 6-clorcrezidinei

C.Z.: 667.622.32

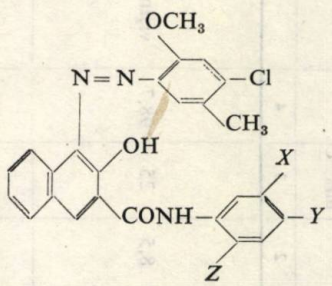
Se descrie utilizarea 6-clorcrezidinei drept diazocomponentă în obţinerea de noi pigmenţi azoici prin cuplare cu naftolii A, OT, AS-LC, AS-RS, AS-SW şi naftolii obţinuţi prin condensarea acidului 2-hidroxi-3-naftoic cu 2,5-dimetoxi-4-(N,N-dietilaminosulfonil)-anilină, respectiv 2,5-dimetoxi-4-(N-izopropilaminosulfonil)-anilină.

The paper describes the application of the 6-chlorocresidine as a diazocomponent in the obtaining of new azoic pigments by the coupling with A, OT, AS-LC, AS-RS, AS-SW naphthols and with the naphtols obtained by the condensation of the 2-hydroxy-3-naphthoic acid with 2,5-dimethoxy-4-(N,N-diethylaminosulphonyl)-anyline, and the 2,5-dimethoxy-4-(N-isopropyl-aminosulphonyl)-anyline, respectively.

Описано использование 6-хлоркрезидина в качестве диазокомпонента при получении новых азопигментов путём сочетания с нафтолами A, OT, AS-LC, AS-RS, AS-SW и нафтолами, полученными путём конденсации 2-окси-3-нафтойной кислоты с 2,5-диметокси-4-(N,N-диэтиламиносульфонил)-анилином или с 2,5-диметокси-4-(N-изопропиламиносульфонил)-анилином.

Domeniile de utilizare a pigmenţilor organici sînt foarte vaste. Astfel, cantităţi importante se folosesc pentru prepararea de răşini alchidice utilizate la vopsirea caroseriilor auto, diverse sortimente de pigmenţi se utilizează la vopsirea în masă a hîrtiei, materialelor plastice, fibrelor artificiale, sintetice şi în imprimeria textilă. Există o strînsă legătură între structura chimică a pigmenţilor şi proprietăţile lor tinctoriale. Astfel, prezenţa atomului de clor în molecula pigmentului duce, de obicei, la o creştere a rezistenţei la lumină şi a acţiunii alcaliilor, prezenţa grupei metoxi duce la o creştere a rezistenţei la lumină şi la sublimare, iar a grupelor alchil, la mărirea rezistenţei la sublimare.

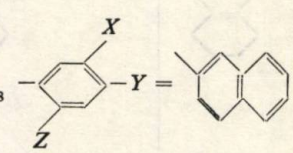
În lucrare se propune sinteza unor noi pigmenţi organici (I) prin cuplarea sării de diazoniu a 6-clorcrezidinei la naftol A, OT, AS-LC, AS-RS, AS-SW şi naftolii obţinuţi prin condensarea acidului 2-hidroxi-3-naftoic cu 2,5-dimetoxi-4-(N,N-dimetilaminosulfonil)-anilină,2,5-dimetoxi-4-(N,N-dietilaminosulfonil)-anilină, respectiv 2,5-dimetoxi-4-(N-izopropilaminosulfonil)-anilină [1]:



(I)

unde:

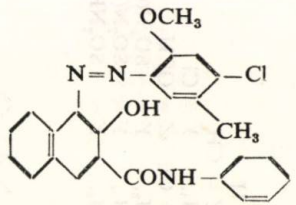
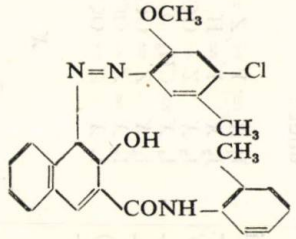
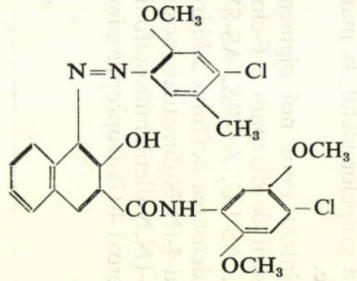
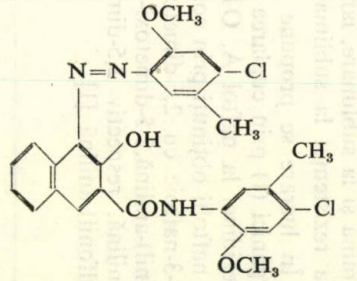
I_1 $X = Y = Z = H$
I_2 $X = Y = H$, $Z = CH_3$
I_3 $X = Z = OCH_3$, $Y = Cl$
I_4 $X = CH_3$, $Y = Cl$, $Z = OCH_3$
I_5 $X = Z = OCH_3$, $Y = -SO_2N(CH_3)_2$
I_6 $X = Z = OCH_3$, $Y = -SO_2N(C_2H_5)_2$
I_7 $X = Z = OCH_3$, $Y = -SO_2NHCH(CH_3)_2$

I_8 

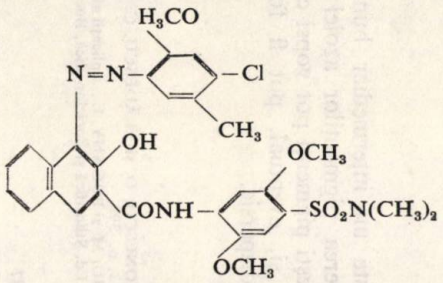
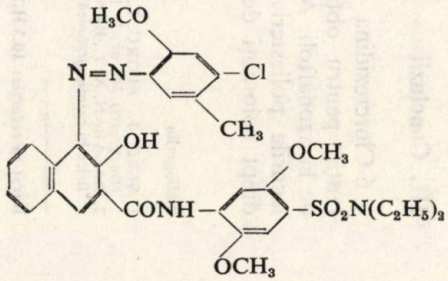
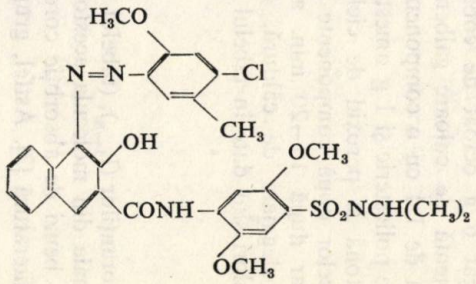
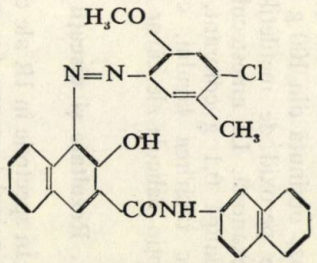
Dr. chim ION SEBE, ing. CARMEN SIDON şi ing. ILEANA NIŢU, Institutul Politehnic — Bucureşti. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Tabelul 1

PRINCIPALELE CARACTERISTICI ALE COLORANȚILOR I_{1-9}

Formula	pH	Temperatura, °C	η, %	Culoare pe lac poliesteric	Spectru IR							Spectru VIZ	
					CONH	OCH_3	CH_3	C—Cl	S—O	$N—SO_3$	OH	λ max	log ε
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	8,5	25	98,7	vișiniu	$\nu_{C=O}$: 1655 *i* δ_{NH} : 1550 *i* δ_{CN} : 1300	ν_{as} : 1250 ν_{sim}: 1050	ν_{as} : 2960 *i* ν_{sim}: 2873 *m* δ: 1380 *m* ρ: 1045 *s*	600	—	—	3200	410 540	3,25 3,52
	8	30	97	grena	$\nu_{C=O}$: 1654 *i* δ_{NH} : 1550 *i* δ_{CN} : 1300	ν_{as} : 1265 ν_{sim}: 1060	ν_{as} : 2962 *i* ν_{sim}: 2873 *m* δ : 1380 *m* ρ: 1045 *s*	600	—	—	3225	415 555	3,18 3,47
	9	26	80,7	roșu corai	ν_{CO} : 1650 *i* δ_{NH} : 1550 *i* δ_{CN} : 1301	ν_{as} : 1250 ν_{sim}: 1060	ν_{as} : 2963 *i* ν_{sim}: 2870 *m* δ: 1380 *m* ρ: 1040 *s*	600	—	—	3200	410 552	3,56 3,6
	8,5	25	82,5	portocaliu maroniu	ν_{CO} : 1655 *i* δ_{NH} : 1550 *i* δ_{CN} : 1300	ν_{as} : 1250 ν_{sim}: 1050	ν_{as} : 2960 *i* ν_{sim}: 2870 *m* δ: 1380 *m* ρ: 1045 *s*	600	—	—	3200	410 535	3,52 3,19

tabelul 1 (continuare)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	8	28	94,2	roşu	ν_{CO}: 1653 *i* δ_{NH}: 1551 *i* δ_{CN}: 1300	ν_{as} : 1250 ν_{sim}: 1050	ν_{as} : 2962 *i* ν_{sim}: 2873 *m* δ: 1380 *m* ρ: 1030 *s*	600	ν_{as} : 1340 ν_{sim}: 1170	3300 3070	3200	415 540	3,33 3,43
	9,5	25	85,3	roz	δ_{CO}: 1655 *i* δ_{NH}: 1550 *i* δ_{CN}: 1300	ν_{as} : 1250 ν_{sim}: 1050	ν_{as} : 2962 *i* ν_{sim}: 2872 *m* δ: 1380 *m* ρ: 1045	600	ν_{as} : 1341 ν_{sim}: 1175	3298 3067	3200	415 526	3,47 3,53
	8	26	83,7	roşu carmin	ν_{CO}: 1654 *i* δ_{NH}: 1550 *i* δ_{CN}: 1300	ν_{as} : 1263 ν_{sim}: 1060	ν_{as} : 2960 *i* ν_{sim}: 2870 *m* δ: 1380 *m* ρ: 1045 *s*	600	ν_{as} : 1340 ν_{sim}: 1170	3300 3070	3220	415 550	3,54 3,74
	8,5	30	95,6	roşu, corai deschis	ν_{CO}: 1655 *i* δ_{NH}: 1550 *i* δ_{CN}: 1300	ν_{as} : 1250 ν_{sim}: 1300	ν_{as} : 2962 *i* ν_{sim}: 2873 *m* δ: 1380 *m* ρ: 1030 *s*	600	—	—	3200	400 540	3,57 3,61

I. Partea experimentală

1. *Sinteza pigmenților*

a. *Diazotarea 6-clorcrezidinei*

Peste 0,1 moli 6-clorcrezidină se introduc 5 ml HCl concentrat și 15 ml apă. Se încălzește amestecul la 80°C pentru dizolvarea aminei, apoi se răcește la 0—5°C, cînd are loc reprecipitarea ei fină. La 0—5°C se introduc 0,7 g (0,101 moli) nitrit de sodiu dizolvat în 3 ml apă timp de 15 min. În urma diazotării se obține o soluție limpede, a cărei aciditate este tamponată cu acetat de sodiu. Sfîrșitul diazotării se determină cu hîrtie iodamidonată.

b. *Cuplarea 6-clorcrezidinei cu naftolii*

Se introduc 0,1 moli naftol în 20 ml sol. NaOH 40% și 2 ml etanol, apoi se încălzește amestecul la 80—90°C cu agitare, timp de o oră. Se răcește la temperatura normală, cînd reprecipită fin. Suspensia de naftol se aduce la *p*H 8—8,5 prin adăugare de acid acetic glacial. Se adaugă soluția sării de diazoniu cu agitare, timp de 1—2 h, peste suspensia cuplantei, la temperatura de 20—40°C. Colorantul precipitat este filtrat, spălat pînă la neutru și uscat la 60—70°C. Principalele caracteristici ale coloranților obținuți și randamentele reacțiilor sînt date în tabelul 1.

2. *Analizele spectrale și vopsirea cu pigmenții sintetizați*

Determinarea purității pigmenților a fost făcută prin cromatografie în strat subțire pe suport de silicagel impregnat cu α-brom-naftalină și folosind ca eluent cloroformul.

Structura coloranților (I) a fost determinată prin spectroscopie în IR și UV-VIZ. Spectrele în IR au fost efectuate în pastilă de KBr la un aparat Specord 75/R Carl Zeiss Jena, iar spectrele UV-VIZ, cu un spectrometru Specord UV-VIZ Carl Zeiss Jena în soluție de metanol.

Cu coloranții sintetizați s-a vopsit un lac poliesteric. Vopsirea s-a făcut în felul următor. La 100 g lac poliesteric s-au adăugat 6 g octoat de cobalt și s-a obținut o componentă de culoare galbenă, care se amestecă în raport de 1:1 cu o componentă roz, obținută din 100 g lac poliesteric și 1 g amestec de peroxid de metiletilcetonă și peroxid de ciclohexanonă. La amestecul celor două componente se adaugă 0,1 g colorant, iar după 15—20 min. are loc întărirea lacului, cu degajare de căldură. Se obțin pelicule ale căror culori sînt date în tabelul 1.

II. Rezultate și discuții

În spectrele în IR ale coloranților (I_{1-8}), (tabelul 1) principalele grupe funcționale din molecula acestora sînt puse în evidență prin benzi de absorbție corespunzătoare cu datele din literatură [3]. Astfel, grupa amidică a fost identificată prin absorbția intensă de la 1 630—1 700 cm^{-1} (vibrația C=O întindere) și prin cele două benzi de intensitate medie de la 3 400—3 500 cm^{-1} (vibrații N—H întindere).

Grupele metoxi au fost puse în evidență prin maximul de absorbție de la 1 170 cm^{-1} (vibrații C—O întindere). Grupele metil se identifică în spectru prin benzile de la 2 960 cm^{-1} (vibrația asimetrică) și 2 875 cm^{-1} (vibrație simetrică).

Vibrațiilor de întindere a grupei S=O din grupele sulfonamidice le corespund în spectru benzi intense în regiunea 1 140—1 180 cm^{-1} și 1 300—1 350 cm^{-1}.

Analiza spectrală a coloranților (I_{1-8}) în regiunea vizibilă a spectrului electronic a relevat pentru toți existența a două maxime de absorbție, bine individualizate în regiunea 410—415 nm și, respectiv, 526—550 nm (tabelul 1).

În cazul coloranților (I_1), (I_2) și (I_8), modificările structurale la partea de amidă aromatică influențează într-o foarte mică măsură asupra absorbțiilor din regiunea vizibilă a spectrului. Totuși, se remarcă un efect hipsocrom al benzii de la 400 nm, ce poate fi corelat cu caracterul atrăgător de electroni al radicalului aromatic (*o*-tolil < fenil < naftil). Acest efect este însoțit de un efect hipercrom care apare în aceeași bandă. Trecerea de la coloranții (I_3) și (I_4) cu atom de clor în moleculă la coloranții (I_5), (I_6) și (I_7) cu grupe sulfonamidice nu este însoțită de o schimbare a spectrului în această regiune. Se constată un efect hipsocrom al benzii de la 550 nm la trecerea de la grupa sulfonamidică secundară (colorantul I_7) la grupa sulfonamidică terțiară (coloranții I_5 și I_6). Efectul hipsocrom se corelează cu caracterul respingător de electroni al radicalului alchil de la grupa sulfonamidică.

Substituentul din poziția para față de grupa amidică influențează în special asupra poziției maximului de absorbție din regiunea 550 nm. Înlocuirea unei grupe metoxi cu una metil (coloranții I_3 și I_4) influențează asupra poziției și intensității benzilor. Astfel, se remarcă un efect hipsocrom al benzii din regiunea 550 nm însoțit totodată de un efect hipocrom, modificări explicate pe baza efectelor electronice ale celor două grupe.

Lacurile poliesterice vopsite cu coloranții sintetizați au arătat o bună rezistență la lumină și acțiunea gazelor de ardere.

III. Concluzii

6-Clorcrezidina este un intermediar bun (diazotantă) pentru obținerea pigmenților azoici derivați de la azonaftoli. Acești pigmenți pot vopsi cu succes lacurile poliesterice și, eventual, pot fi folosiți și drept coloranți de dispersie.

Bibliografie

1. SEBE, I., FLORU, L., IONESCU, D. și VLĂDESCU, C. Rev. Chim. (București) **34**, nr. 5, 1983, p. 398.
2. BALABAN, A. T., BANCIU, M. și POGANY, I. „Aplicații ale metodelor fizice în chimia organică". Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1983.

Intrat în redacție: 10.VII.1987

LIDIA PARUTA
ARTEMIZA BOLDIJAR

Carbonaţi bazici ai unor metale tranziţionale — indicatori de temperatură

C.Z.: 546.742'264:546.732'264

Lucrarea prezintă date referitoare la carbonaţii bazici de nichel, cobalt şi cupru, compuşi ce manifestă fenomenul de termocromism. Este prezentată metoda de obţinere a acestor carbonaţi şi analiza calitativă elementară, efectuată comparativ cu produşii similari din import. Carbonaţii bazici de nichel, cobalt şi cupru obţinuţi într-o formă stabilă au fost caracterizaţi din punct de vedere termooptic, ca substanţe indicatoare de temperatură, ireversibile, cu viraj al culorii şi temperaturi de viraj bine determinate.

The paper presents data concerning the basic nickel, cobalt and copper carbonates, charateterized by the thermochromism phenomenon. The method for the manufacturing of these carbonates is presented along with the elementary analysis of quality by comparison with similar imported products. The basic nickel, cobalt and copper carbonates obtained in stable state have been thermooptically characterized as temperature indicating irreversible substances, with well determined colour and temperature turns.

В работе представлены данные по основным карбонатам никеля, кобальта и меди — веществам, проявляющим явление термохромизма. Представлен метод получения этих карбонатов и качественный элементарный анализ, проведенный для сравнения и для подобных импортных продуктов. Основные карбонаты никеля, кобальта и меди, полученные в стабильной форме, были охарактеризованы с термооптической точки зрения, как вещества, являющиеся необратимыми указателями температуры с хорошо выраженным изменением цвета и определенной температурой этого изменения.

Într-o lucrare anterioară [1], au fost puse în evidenţă clase de compuşi anorganici termocromici, caracterizaţi prin schimbare netă de culoare, însoţită de o viteză mare de transformare, într-un interval mic de temperatură.

Printre aceşti compuşi, sînt menţionaţi carbonaţii bazici de nichel, cobalt şi cupru, care, prin încălzire, suferă procese de descompunere, trecînd în oxizi ce prezintă culori diferite de cele ale substanţei iniţiale.

În această lucrare se studiază obţinerea carbonaţilor bazici de nichel, cobalt şi cupru, într-o formă stabilă, în scopul caracterizării lor din punct de vedere termooptic.

Înscriindu-se pe linia preocupărilor actuale de realizare în ţară a unor produse necesare economiei naţionale, aceste cercetări duc la selectarea şi caracterizarea celor mai eficienţi compuşi termosensibili.

Literatura de specialitate semnalează existenţa carbonaţilor bazici în mai multe forme structurale [2].

Se menţionează că, în funcţie de condiţiile de precipitare, agentul de precipitare, respectiv carbonatul alcalin sau carbonatul acid, compoziţia şi temperatura amestecului, temperatura şi cantitatea apei de spălare, se obţin carbonaţi bazici de diferite compoziţii.

În cazul nichelului, cel mai stabil este carbonatul bazic de nichel, a cărui compoziţie este reprezentată prin formula $NiCO_3 \cdot 2Ni(OH)_2 \cdot 4H_2O$, sau prin formula $3NiO \cdot CO_2 \cdot 6H_2O$ [3]. O altă lucrare [4] prezintă compoziţia acestui carbonat bazic prin formula $Ni(OH)_2 \cdot CO_3 \cdot Ni(OH)_2 \cdot 4H_2O$.

Structura spaţială a acestui carbonat de nichel apare sub formă stratificată, în care straturile de carbonat alternează cu cele de hidroxid [2].

În literatură, sînt descrise încercări de preparare a carbonatului bazic de cobalt, fie prin tratarea la cald a unei soluţii concentrate de azotat de cobalt cu aragonit sau calcit, fie prin amestecarea în părţi egale de sulfat de cobalt cu carbonat de sodiu [2]. În ambele cazuri, condiţiile de lucru influenţează rezultatul reacţiei, obţinîndu-se, fie $CoCO_3 \cdot 2Co(OH_2)$, fie $2CoCO_3 \cdot 3Co(OH)_2 \cdot H_2O$, sau, conform formulării lui Werner: $Co(OH)_2Co_3(CO_3)_2Co$.

Dr. chim. LIDIA PARUTA şi chim. ARTEMIZA BOLDIJAR,
ICECHIM — Bucureşti. Centrul de Chimie Fizică.

Este menţionată, de asemenea, obţinerea atît a $CoCO_3 \cdot Co(OH)_2 \cdot 1^1/_2H_2O$, prin acţiunea carbonatului acid de sodiu asupra unei sări de cobalt, cît şi a produsului aproximat ca fiind $2CoCO_3 \cdot Co(OH)_2 \cdot 3H_2O$.

Carbonatul bazic de cupru este citat, de asemenea, în literatura de specialitate ca indicator termooptic ireversibil [5, 6].

Procedeul de obţinere clasic foloseşte acţiunea carbonaţilor alcalini asupra soluţiilor sărurilor de cupru bivalent. Se menţionează că precipitatele astfel obţinute sînt întotdeauna bazice şi compoziţia lor depinde de condiţiile de precipitare [7].

Prin tratarea unei soluţii diluate de sulfat de cupru cu carbonat de sodiu, raportul fiind 1,6 molecule carbonat la o moleculă de sulfat, se demonstrează că precipitatul format este constituit dintr-un amestec de două săruri bazice, cu formula $3CuCO_3 \cdot 5CuO \cdot nH_2O$ şi $CuCO_3 \cdot CuO \cdot nH_2O$ sau doar una dintre acestea.

În anumite condiţii de temperatură şi presiune, aceste săruri se transformă, spontan, fie în oxid de cupru, fie în malachit hidratat. La presiune şi în atmosferă de bioxid de carbon, se obţine azurit [7].

Literatura semnalează obţinerea unui produs de compoziţie constantă, corespunzător formulei $2CuCO_3 \cdot 5Cu(OH)_2$ sau $7CuO \cdot 2CO_2 \cdot 5H_2O$, prin adăugarea unei soluţii conţinînd carbonat de sodiu şi carbonat acid de sodiu la o soluţie de sulfat de cupru la 14,5°C [2]. Dacă, însă, se tratează sarea de cupru numai cu carbonat acid de sodiu, sărurile precipitate vor fi: $3CuCO_3.2CuO \cdot nH_2O$ şi $3CuCO_3 \cdot CuO \cdot nH_2O$, care se vor transforma, în timp, în oxid de cupru.

Alte încercări de preparare a carbonatului bazic de cupru au dus la obţinerea compuşilor de forma $3CuCO_3 \cdot 5Cu(OH)_2H_2O$ şi $2CuCO_3 \cdot 3Cu(OH)_2 \cdot 3H_2O$[3].

Malachitul $Cu_2(OH)_2CO_3$ sau $Cu(OH)_2 \cdot CuCO_3$ şi azuritul $Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$ sau $Cu(OH)_2 \cdot 2CuCO_3$ sînt minerale şi se formează în porţiuni de minereu depozitat prin acţiunea apelor carbonatate asupra minereurilor de cupru, sau prin reacţiile dintre apele cuprifere şi piatra de var [2].

Partea experimentală

Sinteză şi analiză elementară

Carbonaţii bazici de nichel, cobalt şi cupru au fost sintetizaţi pornind de la azotaţii sau sulfaţii ionilor metalelor tranziţionale respective, prin tratare la cald cu carbonat de sodiu sau carbonat acid de sodiu.

Precipitatele de carbonaţi bazici, care rezultă după răcire şi decantare, se filtrează.

Prin uscare, se obţin pulberi fine de culoare vernil deschis — în cazul carbonatului bazic de nichel, roz violaceu — carbonatul bazic de cobalt şi bleu vernil — pentru carbonatul bazic de cupru.

Analiza elementară cantitativă a fost efectuată pe carbonaţi bazici de nichel, cobalt şi cupru, obţinuţi în laborator, comparativ cu probe din import.

Rezultatele obţinute au dus la următoarele formule pentru carbonaţii bazici de nichel, cobalt şi cupru: $2NiCO_3 \cdot 3Ni(OH)_2 \cdot 4H_2O$, $2CoCO_3 \cdot 3Co(OH)_2 \cdot 3H_2O$ şi $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 \cdot 0{,}5H_2O$.

Conţinutul de cupru a fost dozat iodometric, prin titrare cu tiosulfat de sodiu, în prezenţă de amidon, şi complexonometric, prin titrare cu complexon III, în prezenţă de tampon amoniacal, folosind ca indicator murexid pentru nichel şi violet de pirocatechină pentru cobalt. În tabelul 1, sînt ilustrate rezultatele analizei cantitative elementare, atît a carbonaţilor bazici de nichel, cobalt şi cupru din import cît şi a celor sintetizaţi în laborator.

Studiul termooptic

Determinările termooptice au fost efectuate la un microscop cu masă Boetius, R.D.G. şi cu un dispozitiv constituit dintr-un bloc paralelipipedic, avînd dimensiunile 150×80×10 mm, din aluminiu încălzit prin intermediul unui sistem termoreglabil. Pentru

Tabelul 1

ANALIZA ELEMENTARĂ

Compusul	Me, %		C, %		H, %		O, %	
	calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit	calculat	găsit
Carbonat bazic de nichel								
— import ($NiCO_3 . 2Ni(OH)_2 . 4H_2O$)	46,81	45,85	3	2,98	3	3	46,79	45,82
— obţinut în laborator ($2NiCO_3 . 3Ni(OH)_2 . 4H_2O$)	49,94	50,00	4	3,90	2,38	2,25	43,57	41,01
Carbonat bazic de cobalt								
— import ($2CoCO_3 . 3Co(OH)_2 . 3H_2O$)	50,16	50,12	4,48	4,38	2,10	2,10	42,05	42,00
— obţinut în laborator ($2CoCO_3 . 3Co(OH)_2 . 3H_2O$)	50,16	50,98	4,48	4,50	2,10	2,20	42,05	42,15
Carbonat bazic de cupru								
— import ($CuCO_3 . Cu(OH)_2$)	57,47	56,11	5,48	5,08	0,90	1,10	36,18	36,35
— obţinut în laborator ($CuCO_3 . Cu(OH)_2 . 0{,}5H_2O$)	57,45	56,30	5,43	4,95	0,90	1,00	36,18	36,96

reglare şi comparaţie, s-a introdus un termocuplu Pt-Pt-Rh într-un orificiu practicat în blocul metalic.

S-a stabilit cu exactitate schimbarea culorii iniţiale a carbonaţilor bazici de nichel, cobalt şi cupru, respectiv, virajul optic la temperaturile de viraj corespunzătoare fiecărui compus în parte, în timp de 2 s.

Rezultatele obţinute sînt redate în tabelul 2.

Tabelul 2

Compusul	Aspect, culoare	Temperatură de viraj, °C	Viraj de culoare
Carbonat bazic de nichel	pulbere fină, vernil	260	galben deschis
Carbonat bazic de cobalt	pulbere fină, roz-violaceu	375	negru
Carbonat bazic de cupru	pulbere fină, bleu-verzui	310	maro

Determinările termooptice efectuate pe carbonatul bazic de nichel obţinut în laborator au arătat că acesta poate fi utilizat ca substanţă indicatoare de temperatură cu un viraj net de culoare de la vernil la galben deschis, la temperatura de 260°C.

Carbonatul bazic de cobalt roz-violaceu prezintă virajul de culoare la temperatura de 375°C.

În cazul carbonatului bazic de cupru, virajul se produce la 310°C, trecînd de la bleu-verzui la maro.

La compararea datelor termooptice obţinute pentru carbonaţii de nichel, cobalt şi cupru sintetizaţi în laborator cu cele obţinute în cazul carbonaţilor respectivi din import, s-a observat o comportare termooptică identică, atît din punctul de vedere al virajului, cît şi al temperaturii de viraj. Diferenţa în ceea ce priveşte formula acestor compuşi nu influenţează asupra caracteristicilor termooptice.

În concluzie, determinările termooptice efectuate pe carbonaţii de nichel, cobalt şi cupru sintetizaţi în laborator confirmă faptul că aceşti compuşi pot fi utilizaţi drept substanţe indicatoare de temperatură ireversibile, prezentînd un viraj net de culoare la temperaturi bine determinate, în decurs de 2 s.

Concluzii

Dintre compuşii termocromi, au fost sintetizaţi carbonaţii bazici de nichel, cobalt şi cupru.

Analiza calitativă elementară a acestor compuşi a fost efectuată comparativ cu produşii similari din import.

Studiul termooptic al carbonaţilor bazici de nichel, cobalt şi cupru a permis caracterizarea acestor compuşi ca substanţe indicatoare de temperatură ireversibile, cu un viraj al culorii şi o temperatură de viraj bine determinate.

Lucrarea face parte dintr-un studiu mai amplu, care urmăreşte comportarea termooptică şi termoanalitică a unor substanţe indicatoare de temperatură, ce intră în compoziţia pastelor folosite la fabricarea creioanelor termoindicatoare.

Bibliografie

1. PARUTA, L. şi BOLDIJAR, A., Rev. Chim. (Bucureşti) **38**, nr. 1, 1987, p. 26.
2. MELLOR, J. W. A., „Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry", **15**, 1953, p. 485; **14**, 1952, p. 810; **3**, 1941, p. 269.
3. * * * Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflag, Nickel teil B, Lieferung 3, nr. 57, 1966, p. 840.
4. GROZDOV, S. P. şi ERUNOVA, A. A., Izvestiia Vîsşih. Zavedenii, Him. i Himiceskaia Tehnol., **4**, nr. 5, 1958, p. 154.
5. JESSE, H. DAY, Chemical Reviews, **68**, nr. 6, 1968, p. 649.
6. ARMEANU, V., HORNAR, S., DIAMANDESCU, E., CĂLIN, C., COSMA, V., MAXIM, M., BALCIU, I. şi MARINESCU, I., Metrologia aplicată, **16**, nr. 2, 1969, p. 70.
7. PASCAL, P., „Nouveau traité de chimie minerale", Paris, **3**, 1957, p. 351.

Intrat în redacţie: 28.XII.1987

DOINA BÎLBĂ
ALEXANDRU NACU

Mecanismul sorbției galiului (III) pe celuloze fosfat

C.Z.: 66.07:546.681

Pe baza relației cantitative dintre coeficientul de distribuție și aciditatea soluției inițiale, s-a calculat sarcina ionilor reținuți, valorile constantelor aparente de schimb și energiile libere Gibbs la sorbția galiului (III) pe celuloze fosfat (Serva și Whatman) din soluții apoase și amestecuri apă — solvent organic.

Starting from the relation between the distribution coefficient and the acidity of the primary solution, the charge of the retained ions, the values of the exchange apparent constants and the Gibbs free energy have been calculated for the sorption of the gallium (III) on phosphate pulps (Serva and Whatman) in aqueous solutions and water-organic solvent mixtures.

На основе количественного соотношения между коэффициентом распределения и кислотностью первоначального раствора рассчитан заряд удержанных ионов, значения кажущихся констант обмена и свободные энергии Гиббса для процесса сорбции галлия (III) из водных растворов и смесей вода-органический растворитель, на фосфатной целлюлозе (Serva и Whatman)

În vederea măririi eficienței separării în cromatografia ionilor anorganici, o atenție deosebită s-a acordat utilizării celulozelor grefate cu grupe schimbătoare de ioni [1, 2].

Stabilirea mecanismului proceselor care au loc pe celuloze schimbătoare de ioni în soluții apoase de electroliți, precum și în amestecuri de solvenți întîmpină multe dificultăți din cauza numărului mare de factori care intervin. În reținerea diferiților compuși, alături de schimbul ionic propriu-zis, un rol important joacă sorbția fizică, distribuția Donnan a electroliților. Există, de asemenea, posibilitatea apariției unor reacții de precipitare sau de complexare a ionilor, atît cu grupele funcționale ionizabile, cît și cu ionii din soluție. Numeroase lucrări asupra cromatografiei pe celuloze ionitice folosesc termenul de „sorbție", înțelegînd prin aceasta suma tuturor interacțiunilor dintre ionii de schimb și centrele active ale macromoleculei de celuloză [3].

În lucrări anterioare s-au prezentat rezultatele cercetării sorbției și ale separării aluminiului (III), galiului (III), indiului (III) și taliului (III) pe celuloze fosfat (P_w Serva și P_{11} Whatman) din soluții clorhidrice apoase și conținînd solvenți organici (metanol, etanol, acetonă, dioxan, tetrahidrofuran) [4, 5].

Rezultatele obținute au condus la formularea unor considerații asupra mecanismului sorbției galiului (III) pe celuloza fosfat prezentate în această lucrare.

Dr. chim. DOINA BÎLBĂ și dr. chim. ALEXANDRU NACU, Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Partea experimentală

Ca sorbenți s-au utilizat două sorturi de celuloză cationitică de tip fosfat (Serva și Whatman) cu grupa funcțională — PO_3H_2, de capacitate maximă 0,74 și, respectiv, 6,8—7 mechiv/g (în mediu acid, disocierea are loc într-o singură treaptă, celulozele se comportă ca schimbători monofuncționali).

Determinările asupra sorbției galiului (III) din soluții clorhidrice (0,01—2 M HCl) s-au efectuat în condiții statice. Probe cîntărite de celuloză ionitică (circa 0,5 g) sînt aduse în contact cu soluția conținînd ionul de schimb (1 mg). După atingerea echilibrului (24 h, cu agitare intermitentă) se efectuează separarea fazelor și analiza conținutului de galiu (III) al soluției (spectrofotometric, cu Rodamina B).

Pentru exprimarea cantitativă a distribuției la echilibru a ionilor s-a calculat mărimea coeficientului de distribuție, K_d.

Rezultate și discuții

Interacțiunea ionului trivalent de galiu cu grupele ionogene fosfat ale celulozei poate fi exprimată prin echilibrul:

$$Ga^{3+} + zHA \rightleftharpoons GaA_z^{(3-z)} + zH^+$$

Prelucrînd expresia constantei aparente de schimb, K_H^{Ga}, funcție de mărimi măsurabile experimental, în condițiile nesaturării ionitului, se obține o relație

între coeficientul de distribuție K_d și aciditatea molară a soluției, C_H, de forma:

$$\lg K_d = \lg K_1 - z \lg C_H$$

unde:

$K_1 = \left(K_H^{Ga} \cdot q_0\right)^z$ este constantă;

q_0 — capacitatea schimbătorului, mechiv/g;

z — numărul de grupe funcționale fosfat care reacționează cu un ion-gram de galiu.

Prin urmare, dacă sistemul se supune legii acțiunii maselor și echivalenței schimbului, reprezentarea grafică în coordonate $\lg K_d - \lg C_H$ (dă posibilitatea calculării constantei aparente de schimb, K_H^{Ga}, cît și a numărului de ioni de hidrogen înlocuiți din schimbător de către un ion de metal, respectiv sarcina ionului de schimb, z [6].

În figura 1 este prezentată dependența $\lg K_d - \lg [H^+]$ la sorbția galiului (III) pe cele două sorturi de celuloză fosfat.

Pe măsura creșterii cantității de acid clorhidric, caracterul distribuției galiului (III) între cele două

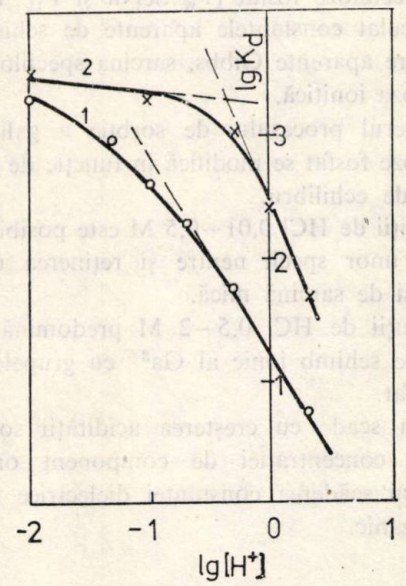


Fig. 1. Variația sorbției galiului (III) pe celuloza fosfat P_w Serva (curba *1*) și P_{11} Whatman (curba *2*) cu aciditatea (HCl) soluției inițiale.

faze (de celuloză ionitică și soluție exterioară) se modifică. Dependența $\lg K_d - \lg [H^+]$ nu este liniară, fapt care poate fi determinat de existența unui amestec de ioni complecși ai galiului, îndeosebi hidroxo- și clorocomplecși [7].

Introducerea solvenților organici în soluția exterioară duce la apariția unor noi factori de care depinde caracterul distribuției galiului (III) între celuloza ionitică și soluție (fig. 2 și 3).

Se observă existența a două intervale de aciditate în care este îndeplinită liniaritatea reprezentării, intervale în care sarcina ionului de schimb (respectiv natura speciei sorbite) și constanta aparentă de schimb se modifică.

Pe baza acestor grafice s-au calculat mărimile: sarcina ionului de schimb, z, constantele aparente de schimb, K_H^{Ga} și variația energiei libere aparente

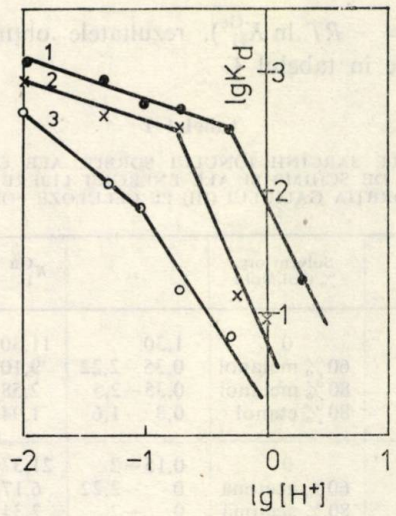


Fig. 2. Influența acidității (HCl) asupra sorbției galiului (III) pe celuloza fosfat P_w Serva din soluții conținînd: *1*—60% metanol; *2*—80% metanol; *3*—80% etanol.

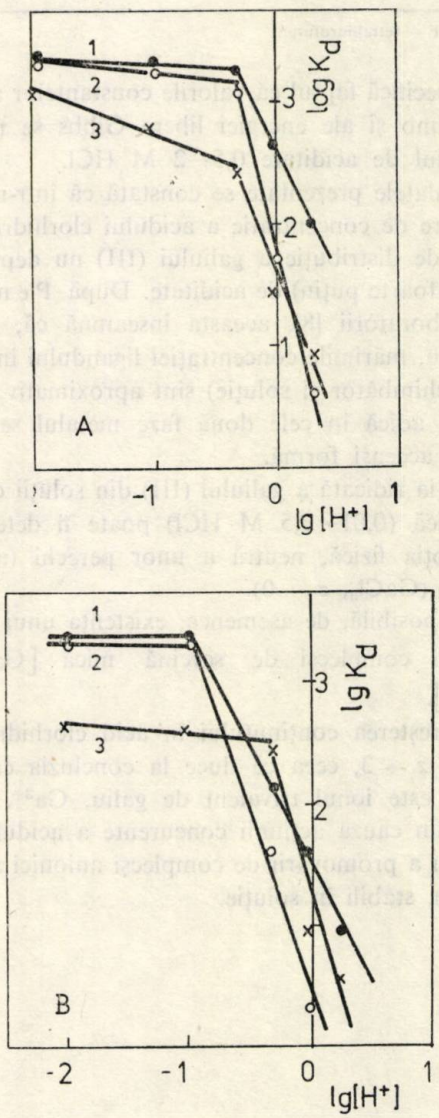


Fig. 3. Influența acidității (HCl) asupra sorbției galiului (III) pe celuloza P_{11} Whatman din soluții conținînd:
A: *1*—60% acetonă; *2*—60% dioxan; *3*—60% tetrahidrofuran;
B: *1*—80% acetonă; *2*—80% dioxan; *3*—80% tetrahidrofuran.

ΔG ($\Delta G = -RT \ln K_H^{Ga}$), rezultatele obţinute fiind prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

VALORI ALE SARCINII IONULUI SORBIT, ALE CONSTANTEI APARENTE DE SCHIMB ŞI ALE ENERGIEI LIBERE APARENTE LA SORBŢIA GALIULUI (III) PE CELULOZE FOSFAT

Sortul de celuloză	Solvent org. % (vol./vol.)	z	K_H^{Ga}	ΔG, cal.mol^{-1}
P_w Serva	0	1,30	11,30	−1421,33
	60% metanol	0,35−2,22	9,10	−1331,84
	80% metanol	0,35−2,5	2,58	− 555,56
	80% etanol	0,8 −1,6	1,94	− 388,44
P_{11} Whatman	0	0,15−2	21,37	−1794,83
	60% acetonă	0 −2,22	6,17	−1066,64
	80% acetonă	0, −2	2,34	− 498,93
	60% dioxan	0,14−3,11	1,51	− 241,56
	80% dioxan	0 −2,80	0,60	+ 299,43
	60% THF*	0,42−2,4	1,94	− 388,44
	80% THF	0,10−3,1	1,03	− 17,33

* THF = tetrahidrofuran

Se specifică faptul că valorile constantelor aparente de schimb şi ale energiei libere Gibbs se referă la intervalul de aciditate 0,5−2 M HCl.

Din datele prezentate se constată că într-un interval mare de concentraţie a acidului clorhidric, coeficienţii de distribuţie a galiului (III) nu depind (sau depind foarte puţin) de aciditate. După P e n c i n e r şi colaboratorii [8], aceasta înseamnă că, în acest domeniu, mărimile concentraţiei ligandului în ambele faze (schimbător şi soluţie) sînt aproximativ proporţionale, adică în cele două faze metalul se află în una şi aceeaşi formă.

Sorbţia ridicată a galiului (III) din soluţii de aciditate mică (0,01−0,5 M HCl) poate fi determinată de sorbţia fizică, neutră a unor perechi (asociaţii) de ioni ($GaCl_3$, $z \to 0$).

Este posibilă, de asemenea, existenţa unui amestec de ioni complecşi de sarcină mică [$Ga(OH)_2^+$, $GaCl_2^+$].

La creşterea conţinutului în acid clorhidric peste 0,5 M, $z \to 3$, ceea ce duce la concluzia că specia sorbită este ionul trivalent de galiu, Ga^{3+}. Sorbţia scade din cauza acţiunii concurente a acidului clorhidric şi a promovării de complecşi anionici ai galiului (III), stabili în soluţie.

În domeniul de concentraţie 2,0−5,5 M HCl, practic tot galiul (III) este legat sub formă de complecşi anionici ($GaCl_4^-$, $GaCl_5^{2-}$, $GaCl_6^{3-}$), care nu se reţin pe cationiţi [9].

Constantele aparente de schimb şi energiile libere Gibbs au valori mai mari la sorbţia galiului (III) din soluţii apoase pe celuloza P_{11} Whatman, de capacitate mai mare.

Introducerea în concentraţii crescînde a solvenţilor organici în soluţia de echilibru determină scăderea valorilor sorbţiei, exprimată cantitativ prin constanta aparentă de schimb şi variaţia energiei libere aparente.

Scăderea valorilor constantei aparente de schimb se poate corela cu creşterea conţinutului în solvent şi cu scăderea constantei dielectrice a solventului (la aceleaşi concentraţii de component organic).

Concluzii

Pentru stabilirea mecanismului sorbţiei galiului (III) pe celuloze fosfat (P_w Serva şi P_{11} Whatman) s-au calculat constantele aparente de schimb, energiile libere aparente Gibbs, sarcina speciilor reţinute pe celuloza ionitică.

Caracterul procesului de sorbţie a galiului (III) pe celuloze fosfat se modifică în funcţie de aciditatea soluţiei de echilibru.

În soluţii de HCl 0,01−0,5 M este posibilă sorbţia fizică a unor specii neutre şi reţinerea unor ioni complecşi de sarcină mică.

În soluţii de HCl 0,5−2 M predomină procesul chimic de schimb ionic al Ga^{3+} cu grupele funcţionale fosfat.

Sorbţia scade cu creşterea acidităţii soluţiei, cu creşterea concentraţiei de component organic în soluţie, cu scăderea constantei dielectrice a solventului organic.

Bibliografie

1. DAVIDOVA, E. G. şi RACINSKI, V. V., Uspehi Khim., **34**, nr. 2, 1965, p. 253.
2. GUTHRIE, J. D., Hygh Polym., **5**, 1971, p. 1 277.
3. MUZZARELLI, R.A.A., Adv. Chromatog., **5**, 1968, p. 127.
4. FISEL, S. şi BILBA, D., Zhur Analit. Khim., **30**, 7, 1974, p. 1 317.
5. BILBĂ, D. şi FISEL, S., Mikrochim. Acta, 1974, p. 985.
6. FISEL, S. şi BILBA, D., Rev. Rom. Chim., **25**, nr. 9—10, 1980, p. 1 405.
7. SHEKA, I. A. şi CHAUS, I. S., MITYUREVA T. T., The Chemistry. of Galium", Elsevier Publishing Company, 1966.
8. PENCINER, J., ELIESER, I. şi MARCUS, Y., J. Phys. Chem., **69**, 1965, p. 2 955.
9. ALIMARIN, I. P., TINTEVICI, E. P. şi GOROHOVA, A. N., Vestn. Mosk. Univ., Ser. Khim., **4**, 1964, p. 54

Intrat în redacţie: 5.VIII.1987

LIGIA STOICA

Separarea prin flotație a Cu(II) din soluții diluate cu colectori aminici

C.Z.: 621.928.5:546.562

Lucrarea urmărește stabilirea condițiilor optime de separare prin flotație a cantităților mici de Cu(II) din soluții, folosind drept colectori acetatul de stearilamină și acetatul de laurilamină: pH-ul optim, raportul C_c/C_{c0}, debitul de gaz, prelucrarea recuperativă a spumei, reproductibilitatea separării.

The paper establishes the optimal conditions of the separation by flotation of small quantities of Cu(II) in solutions, using stearyl acetate and lauryl acetate as collectors: optimal pH, C_c/C_{c0} ratio, gas flow, foam processing, separation reproductibility.

Целью работы является установление оптимальных условий выделения малых количеств Cu(II) из растворов флотацией с использованием в качестве коллекторов ацетатов стеариламина и лауриламина: оптимального pH, соотношения C_c/C_{c0}, расхода газа, переработки пены с рекуперацией, воспроизводимости выделения.

Lucrarea se înscrie pe linia preocupărilor actuale de refolosire a materialelor, ținînd seamă de prezența în apele reziduale a agenților impurificatori de tipul ionilor metalici, cu concentrații pînă la 1 g/l, care reprezintă atît o sursă de poluare cît și de valorificare.

O metodă de separare caracterizată prin simplitate, rapiditate, selectivitate și randamente ridicate, căreia i se prevăd multiple posibilități de aplicare, este flotația [1—5].

Încadrată în grupul metodelor de separare — concentrare prin bule adsorbtive [4], flotația se bazează pe folosirea proprietăților speciale ale interfețelor în scopul separării din soluții diluate a unor specii ionice simple, complexe, moleculare sau coloidale.

În procesul de separare prin flotație, o substanță superficial activă — *colectorul* — interacționează chimic cu o specie superficial inactivă — *coligandul* — formînd un produs insolubil — *sublatul.*

Separarea sublatului din sistem se realizează prin intermediul fazei mobile reprezentate de bulele de gaz.

Cercetările efectuate în cadrul acestei lucrări au urmărit separarea recuperativă a cantităților mici de Cu(II) din soluții apoase prin flotație „ionică", termen atribuit sistemelor în care componentul de separat se află inițial ca specie ionică.

Aplicarea flotației în sisteme solubile implică, însă, o competiție între diferiții ioni din soluție față de colector, ceea ce impune fie alegerea unor colectori cu acțiune selectivă, fie modificarea sarcinii ionilor prin formarea de specii polinucleare sau complecși.

Pentru realizarea unor eficiențe mari în flotația ionică, B a a r s o n și R a y [6] sugerează precipitarea ionilor ca hidroxizi sau alte specii insolubile, iar D i a m o n d și T u c k [7] subliniază importanța stabilirii *p*H-ului optim în care acțiunea colectoare a diferitelor clase de reactivi este maximă.

Alegerea colectorului în vederea separării prin flotație a Cu(II) se bazează pe datele din literatură [8] care menționează proprietatea speciilor Cu(II) de a forma complecși, (preferința acestuia pentru liganzi N-donori de tipul aminelor primare), precum și pe rezultatele obținute la separarea prin flotație a unor ioni metalici folosind clorhidrați de amine cu lanț lung hidrocarbonat ($C \geqslant 12$) [9, 10].

Folosirea unor colectori din clasa aminelor primare prezintă inconvenientul necompatibilității lor față de sistemele apoase.

În cercetarea efectuată s-a studiat funcția de colector a aminelor primare cu $C \geqslant 12$ sub forma de acetat, cu o solubilitate mai mare în apă.

Acetatul de stearilamină și laurilamină s-a obținut prin tratarea aminei cu acid acetic glacial în proporție strict stoichiometrică.

Partea experimentală

S-au folosit:

— soluții de Cu(II) preparate din $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ p.a. cu concentrații cuprinse între $3 \cdot 10^{-6}$ și $1 \cdot 10^{-4}$M;

Conf. dr. ing. LIGIA STOICA, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

— soluție de NaOH 6N ca reactiv precipitant și regulator de *p*H;

— soluții de colector: acetat de stearilamină (S.A) și acetat de laurilamină (L.A) de concentrație $0{,}6.10^{-4}$ M în izopropanol;

— instalație de laborator pentru flotația cu gaz dispersat descrisă într-o lucrare anterioară [10], prevăzută cu: flowmetru pentru măsurarea debitului de gaz, puncte de prelevare a probelor pentru determinarea conținutului în Cu(II) după flotație, sistem de colectare a spumei;

— *p*H-metru MV 85 pentru măsurători de *p*H înainte și după flotație;

— spectrofotometru VSU-2G — Carl Zeiss Jena pentru determinarea concentrației Cu(II) înainte și după flotație;

— spectrofotometru Perkin Elmer, model 300, cu lampă de Cu în condiții standard, pentru controlul separării Cu(II) la concentrații mai mici de 5 μg/cm³

Modul de lucru

Soluții apoase cu conținut în Cu(II) cuprins între 0,2 și 100 μg/cm³ se prelucrează pentru aducere la un anumit *p*H, se tratează sub agitare cu colector și se introduc în celula de flotație. În prealabil, se pornește fluxul gazos, se stabilește debitul și se face legătura cu celula de flotație, considerînd timpul $t_0 = 0$, și se prelevează probe de 2 cm³ la intervale de timp determinate. Probele prelevate, cu un volum exact de 1 cm³, se tratează cu 2—3 cm³ H_2SO_4 1 : 1, se evaporă la sec, pentru îndepărtarea colectorului, și apoi se prelucrează în vederea determinării Cu(II) prin metoda spectrofotometrică cu dietilditiocarbamat de sodiu [11], sau prin spectrofotometrie de absorbție atomică (la $\lambda = 324{,}7$ nm).

Pentru a se studia influența unei variabile (p) asupra procesului, s-au luat diferite valori pentru aceasta, menținîndu-se celelalte la o valoare constantă, și s-au trasat curbele de separare $R = f(p)$. R reprezintă randamentul de separare calculat cu relația:

$$R = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) 100$$

unde:

C_0 este concentrația Cu(II), μg/cm³ în proba inițială;

C_t — concentrația Cu(II), μg/cm³ în proba prelevată la timpul t.

Pentru sistemele Cu(II) — S.A și Cu(II) — L.A s-au studiat influența *p*H-ului, concentrația colectorului prin raportul C_c/C_{c0}, concentrația ionului metalic, debitul de gaz, gradul de concentrare, reproductibilitatea separării și prelucrarea spumei.

Rezultate și discuții

1. *Alegerea colectorului*

$CH_3(CH_2)_{17}NH_3^+CH_3COO^-$(S.A) și $CH_3(CH_2)_{11}NH_3^+$ CH_3COO^- (L.A) prin azotul aminic pot funcționa ca liganzi pentru speciile Cu(II), iar prin lanțul hidrocarbonat pot influența proprietățile superficiale ale speciilor formate, în sensul accentuării hidrofobiei lor. În cazul prezenței în sistem a Cu(II) sub forma unor hidroxospecii polinucleare insolubile, S.A și L.A ar putea interacționa cu acestea formînd complecși insolubili separabili prin flotație.

Pe baza cercetărilor preliminare și a datelor din literatură, s-a considerat că raportul $C_c/C_{c0} = 1$ permite determinarea randamentelor de separare a Cu(II) din soluții.

pH-ul optim de flotație

Menținînd constante volumul probei (200 cm³), concentrația ionului Cu(II) (20 μg/cm³) și a colectorului ($C_c/C_{c0} = 1$). debitul de gaz (14 cm³/min), s-a urmărit eficiența separării prin flotație la *p*H ∈ [6, 10] în cazul colectorului S.A și *p*H ∈ [7, 10] pentru colectorul L.A, în intervalul de timp: 0—10 min.

Rezultatele experimentale sînt prezentate în figurile 1 și 2 și evidențiază randamente $R > 99\%$ la *p*H ⩾ 9,5 în sistemul Cu(II) — S.A și *p*H ⩾ 9 în sistemul Cu(II) — L.A. Motivația structurală pentru aceste valori ale *p*H-ului se poate atribui formării unor compuși coordinativi cu proprietăți tensioactive [10]. Valorile de *p*H = 9—9,5 se situează în domeniul de existență acido-bazic, în care azotul este donor de electroni și, ca atare, pledează pentru legătură coordinativă N—Cu(II), așa cum de altfel s-a arătat într-o lucrare anterioară [12].

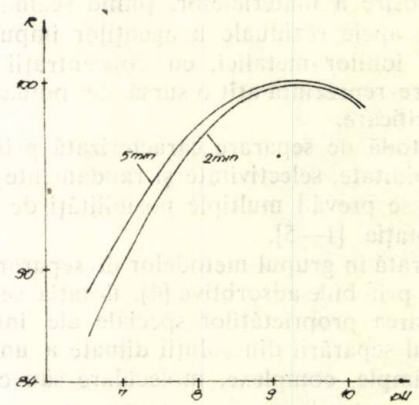


Fig. 1. *p*H-ul optim de flotație a Cu (II) cu colectorul S.A.

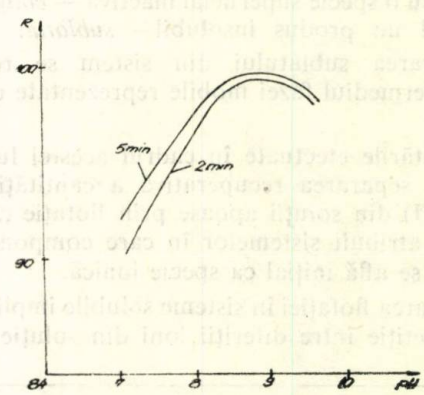


Fig. 2. *p*H-ul optim de flotație a Cu(II) cu colector L.A.

Studiul extracției Cu(II) în intervalul de timp 0—10 min indică valori maxime ale randamentului de separare pentru timpul de flotație de 2—10 min; o creștere în continuare a timpului de flotație nu este justificată (fig. 3), deoarece conduce la redispersarea sublatului, chiar dacă spuma inițial formată este compactă și peliculară.

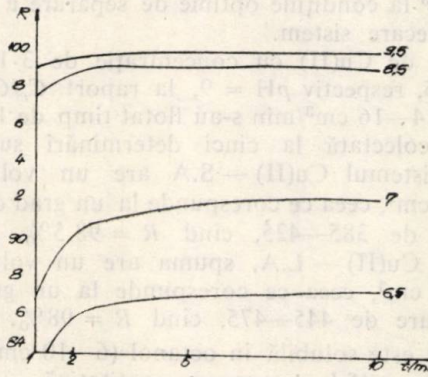


Fig. 3. Randamente de separare pentru sistemul Cu(II) — S.A. la diferite valori ale *p*H-ului și în timpul $t = 2-10$ min.

Concentrația colectorului (C_c)

Aspectul nestoichiometric al flotației la *p*H = = 9—9,5, a impus stabilirea concentrației minime de colector care să asigure randamente maxime de separare.

În acest scop, s-au prestabilit diferite rapoarte C_c/C_{c0} și s-a efectuat separarea prin flotație a Cu(II) în concentrație de 20 μg/cm³ la *p*H-ul optim de 9,5, în cazul S.A, și la *p*H = 9, în cazul colectorului L.A.

În figura 4 sînt exemplificate randamente de separare pentru sistemul Cu(II) — S.A la *p*H = 9,5 și la timpul de flotație de 2,5 și 10 min.

Palierul de extracție maximă 99,2%, respectiv 99,5%, corespunde concentrațiilor $0{,}3 \cdot 10^{-3}$ M, respectiv $0{,}4 \cdot 10^{-3}$M, ale colectorului S.A și rapoartelor C_c/C_{c0} de 1—1,33.

În afara acestui domeniu de valori, randamentele de separare a Cu(II) sînt totuși ridicate (> 80%) și pot fi aplicate în scopul valorificării Cu(II) din

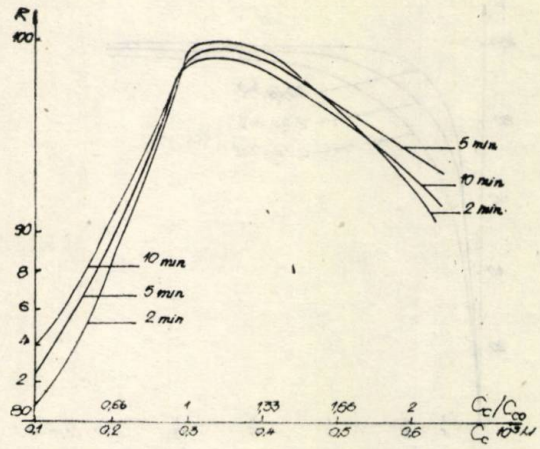


Fig. 4. Randamentele de separare a Cu(II) la diferite centrații ale colectorului S.A.

ape reziduale. Același raport optim C_c/C_{c0} corespunde și sistemului Cu(II) — L.A.

Concentrația coliganduluí (C_{c0})

Domeniul de concentrații la care separarea Cu(II) cu colectorii S.A și L.A are eficiență maximă s-a stabilit prin flotația soluțiilor de Cu(II) cu concentrații diferite, la *p*H = 9, respectiv *p*H = 9,5, raport $C_c/C_{c0} = 1$, debit de gaz ≃ 14 cm³/min.

Eficiența separării ionului Cu(II) la intervalele de 1, 2, 5 și 10 min s-a determinat prin spectrofotometrie de absorbție atomică, față de soluții-etalon preparate riguros în aceleași condiții și cu concentrații de 0,05—5 μg/cm³.

Rezultatele obținute la flotația Cu(II) în domeniul de concentrații 0,2—60 μg/cm³ arată menținerea eficienței separării la valori ridicate (> 90%), cu observația că timpul de flotație crește de la 5 la 10 min odată cu scăderea concentrației Cu(II) la 0,2 μg/cm³.

În tabelul 1 se prezintă rezultatele obținute la separarea Cu(II) cu colectorul S.A în domeniul de concentrații $3 \cdot 10^{-6}$—$9 \cdot 10^{-4}$M, *p*H=9,5, $C_c/C_{c0} = 1$.

În figura 5 se prezintă rezultatele pentru sistemul Cu(II) — L.A în domeniul de concentrații $3 \cdot 10^{-6}$— —$3 \cdot 10^{-4}$ M, *p*H = 9 și $C_c/C_{c0} = 1$.

Tabelul 1

EFICIENȚA SEPARĂRII LA DIFERITE CONCENTRAȚII DE Cu(II)

Timp, min.	Cu(II), μg·cm⁻³									
	$C_0 = 0{,}2$		$C_0 = 2$		$C_0 = 20$		$C_0 = 40$		$C_0 = 60$	
	C_t	R	C_t	R	C_t	R	C_t	R	C_t	R
1	0,055	72,8	0,48	76,0	0,2	99,0	3,6	93,4	5,9	90,2
2	0,04	80,0	0,40	80,2	0,15	99,25	1,3	96,8	2,9	95,1
5	0,007	96,5	0,09	95,5	0	100	0,5	98,8	1,3	97,8
10	0,008	96,0	0,04	98,2	0,05	99,75	0,6	98,5	1,2	98,0

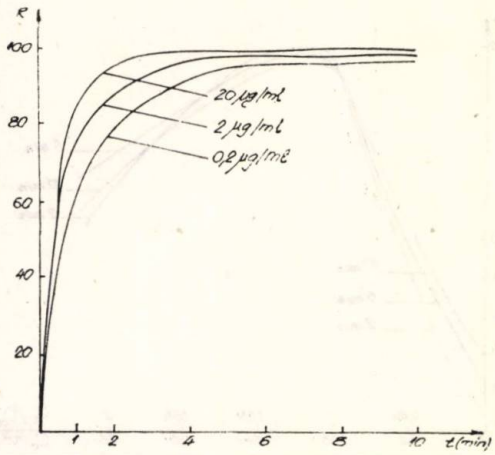


Fig. 5. Randamentele de separare la diferite concentrații ale Cu (II) în sistemul Cu (II) L.A.

Debitul de gaz

Studiul dependenței extracțiilor în ion metalic (R) de viteza bulelor, respectiv de debitul de gaz, s-a efectuat pe soluții cu $C_{c0} = 20$ μg/cm³, la pH = 9, respectiv 9,5, raport $C_c/C_{c0} = 1$, în timpul de flotație $t = 5$ min.

Debitul de gaz optim trebuie să asigure concentrarea sublatului într-o spumă densă cu aspect pelicular. Rezultatele experimentale pentru ambele sisteme studiate arată că, la debite mai mari de 20 cm³/min, randamentele de separare scad, datorită imposibilității de concentrare în spumă a sublatului și redispersării spumei.

În tabelul 2, se exemplifică pentru sistemul Cu(II) — S.A, randamentele de separare la diferite debite de gaz.

Tabelul 2

Debit, cm³·min.⁻¹	10	14	19	22	25
R, %	96,8	99,75	97,5	94,5	92

Gradul de concentrare

Spuma rezultată la flotația Cu(II), în ambele sisteme studiate, are un aspect pelicular, o hidrofobie avansată, ceea ce favorizează separarea cantitativă pentru determinarea gradului de concentrare și prelucrarea cantitativă a spumei.

În vederea stabilirii gradului de concentrare s-au utilizat celule de flotație cu capacitatea de 400 și 2 000 cm³ la condițiile optime de separare a Cu(II) pentru fiecare sistem.

Soluții de Cu(II) cu concentrație de $3 \cdot 10^{-6}$M; pH = 9,5, respectiv pH = 9, la raport $C_c/C_{c0} = 1$ și debit 14—16 cm³/min s-au flotat timp de 10 min. Spuma colectată la cinci determinări succesive pentru sistemul Cu(II) — S.A are un volum de 4,7—5,2 cm³, ceea ce corespunde la un grad de concentrare de 385—425, cînd $R = 98{,}5\%$. Pentru sistemul Cu(II) — L.A, spuma are un volum de 4,2—4,5 cm³, ceea ce corespunde la un grad de concentrare de 445—475, cînd $R = 98\%$.

Spuma este solubilă în octanol (6—10 cm³), asigurîndu-se astfel o separare cantitativă.

Folosirea solventului organic implică, însă, o prelungire a timpului de flotație la 20 min.

Prelucrarea spumei

Concentrarea într-un volum de 4—6 cm³ a unor cantități de Cu(II) de ordinul a 395 μg, a condus la ideea folosirii spumei la determinarea cantitativă a Cu(II) sau în scop recuperativ. Spuma colectată în creuzete de cuarț s-a uscat și apoi s-a calcinat la 850°C în curent de aer, obținîndu-se CuO.

Rezultatele obținute pentru două concentrații de Cu(II) în sistemul Cu(II) — S.A și o concentrație de Cu(II) pentru sistemul Cu(II) — L.A (tabelele 3 și 4) permit să se facă aprecierea că, în ambele sisteme studiate, flotația la condițiile optime asigură regăsirea Cu(II) în spumă în proporție de 95—98%.

În cazul folosirii octanolului, separarea Cu(II) din faza organică se face prin stripare cu HCl (2N)

Tabelul 3

PRELUCRAREA SPUMEI ÎN SISTEMUL Cu (II) — S.A.

Volum soluție de flotație, cm³	Cu(II)		Analiza spumei			Cu(II) rezidual	
	μg/cm³	total, mg/V_{pr}	CuO, mg	Cu(II), mg	R, %	μg/cm³ calculat	μg/cm³ experimental
400	20	8	9,8	7,84	98	0,4	0,36
400	20	8	9,5	7,60	95	1,0	0,98
400	20	8	9,7	7,76	97	0,6	0,53
400	20	8	9,8	7,84	98	0,4	0,44
2 000	2	4	4,9	3,92	98	0,03	0,02
2 000	2	4	4,7	3,76	94	0,12	0,10
2 000	2	4	4,8	3,92	98	0,03	0,03
2 000	2	4	4,8	3,89	96	0,08	0,07

Tabelul 4

PRELUCRAREA SPUMEI ÎN SISTEMUL Cu(II) — L.A.

Volum soluție de flotație, cm³	Cu (II, mg/V probă	Timp, min	Analiza spumei			Cu(II) rezidual	
			CuO, mg	Cu(II) mg	R, %	μg/cm³ calculat	μg/cm³ experimental
400	8	10	9,25	7,4	92,5	1,5	1,6
400	8	10	8,8	7,04	88,0	2,4	2,3
400	8	20	9,8	7,84	98,0	0,4	0,45
400	8	20	9,7	7,76	97,0	0,24	0,2
400	8	10	9,54	7,63	95,4	0,37	0,35
400	8	10	9,4	7,52	94,0	0,48	0,4
400	8	20	9,9	7,92	99,0	0,08	0,1
400	8	20	9,85	7,88	98,5	0,12	0,1

Tabelul 5

REPRODUCTIBILITATEA SEPARĂRII ÎN SISTEMUL Cu(II) — S.A.

Cu(II), μg/cm³	t, min	Cu(II) rezidual, μg/cm³	Cu(II) extras, μg/cm³	R, %	Eroare, %	Prelucrarea statistică
20	5	0,1	19,9	99,5	—0,5	
	5	0,08	19,92	99,6	—0,4	$\overline{X} = 19,92$
	5	0,15	19,85	99,25	—0,75	$S = 0,0509$
	5	0,1	19,9	99,5	—0,5	$S_{\overline{X}} = 0,0208$
	5	—	20,0	100,0	0	$t.S_{\overline{X}} = 0,0578 \simeq 0,06$
	5	0,05	19,95	99,8	—0,25	$19,86 < 19,92 < 19,98$
2	10	0,03	1,97	98,25	—1,5	
	10	0,04	1,96	98,00	—2	$\overline{X} = 1,976$
	10	0,02	1,98	99,0	—1	$S = 0,01368$
	10	0,03	1,97	98,5	—1,5	$S_{\overline{X}} = 0,0056$
	10	—	2,0	100	0	$t.S_{\overline{X}} = 0,0154 \simeq 0,015$
	10	0,02	1,98	99,0	—1	$1,961 < 1,976 < 1,991$
0,2	10	0,005	0,195	97,5	—2,5	
	10	0,002	0,198	99,0	—1	$\overline{X} = 0,1965$
	10	0,007	0,193	96,5	—3,5	$S = 0,00242$
	10	0,004	0,196	98,0	—2	$S_{\overline{X}} = 0,000988$
	10	0,003	0,197	98,5	—1,5	$t.S_{\overline{X}} = 0,0027 \simeq 0,003$
	10	0	0,2	100	0	$0,194 < 0,197 < 0,2$

sau prin evaporarea solventului, urmată de calcinarea în curent de aer a reziduului Astfel, pentru soluţii cu $C_{c0} = 20$ μg/cm³ s-au obţinut randamente de separare de 99,5%, într-un timp de flotaţie de 20 min.

Reproductibilitatea separării

Soluţii de Cu(II) cu concentraţia de 0,2—2 şi 20 μg/cm³ s-au supus flotaţiei la condiţiile optime de *p*H (9,5, respectiv 9). raport C_c/C_{c0} (1), debit (14—16 cm³/min.), timp de flotaţie (5 min, respectiv 10 min), în ambele sisteme: Cu — S.A şi Cu —L.A.

Pentru fiecare concentraţie s-au efectuat şase respectiv cinci determinări identice. Rezultatele obţinute sînt prezentate în tabelele 5 şi 6.

Pentru sistemul Cu(II) — S.A erorile relative sînt cuprinse între 0 şi —3,5%, iar abaterea rezultatelor faţă de valoarea medie $\overline{X}$ este $0{,}003 < \overline{X} < 0{,}06$.

Pentru sistemul Cu(II) — L.A, erorile relative sînt cuprinse între 0 şi —5%, iar abaterea rezultatelor faţă de valoarea medie $\overline{X}$ este $0{,}006 < \overline{X} < 0{,}04$.

Tabelul 6

REPRODUCTIBILITATEA SEPARĂRII ÎN SISTEMUL Cu(II) — L.A

Cu(II), μg/cm³	*t*, min,	Cu(II) rezidual, μg/cm³	Cu(II) extras, μg/cm³	*R*, %	Eroare' %	Prelucrare statistică
20	5	0,05	19,95	99,75	—0,25	
	5	0,12	19,88	99,4	—0,6	$\overline{X} = 19{,}938$
	5	0,04	19,96	99,8	—0,2	$S = 0{,}0327$
	5	0,05	19,95	99,75	—0,25	$S_{\overline{X}} = 0{,}0146$
	5	0,05	19,95	99,75	—0,25	$t \cdot S_{\overline{X}} = 0{,}0406 = 0{,}041$ $19{,}897 < 19{,}938 < 19{,}98$
2	10	0,05	1,95	97,5	—2,5	$\overline{X} = 1{,}976$
	10	0,01	1,99	99,5	—0,5	$S = 0{,}01673$
	10	0,02	1,98	99,0	—1	$S_{\overline{X}} = 0{,}0075$
	10	0,03	1,97	98,5	—1,5	$t \cdot S_{\overline{X}} = 0{,}0208 = 0{,}021$
	10	0,01	1,99	99,5	—0,5	$1{,}955 < 1{,}976 < 1{,}997$
0,2	10	0,01	0,19	95,0	—5	$\overline{X} = 0{,}195$
	10	—	0,2	100	0	$S = 0{,}005$
	10	0,01	0,190	95,0	—5	$S_{\overline{X}} = 0{,}0022$
	10	0,005	0,195	97,5	—2,5	$t \cdot S_{\overline{X}} = 6{,}05.10^{-3}$
	10	—	0,2	100	0	$0{,}189 < 0{,}195 < 0{,}201$

Tabelul 7

Nr. probei	Cu(II) μg/cm³	Colector S.A				Colector L.A			
		$3 \cdot 10^{-4}$ M		$6 \cdot 10^{-5}$ M		$3 \cdot 10^{-4}$ M		$6 \cdot 10^{-5}$ M	
		Cu(II) extras, μg/cm³	*R*, %	Cu(II) extras, μg/cm³	*R*, %	Cu(II) extras, μg/cm³	*R*, %	Cu(II) extras, μg/cm³	*R*, %
1	5,3	2,41	45,5	5,26	99,2	2,35	44,34	5,2	98,1
		2,32	44,8	5,27	99,4	2,4	45,3	5,25	99,0
2	22,5	22,16	98,5	21,4	95,3	22,1	98,2	21,9	97,3
		22,34	99,3	22,05	94,8	22,2	98,7	22,1	98,2

. Aceste calcule indică o reproductibilitate bună a separării.

Condiţiile de separare a Cu(II) cu colectorii aminici S.A şi L.A stabilite pe soluţii sintetice s-au reprodus pe două probe de apă reziduală cu conţinut de Cu(II) de 5,3 $\mu g/cm^3$, respectiv 22,5 $\mu g/cm^3$. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 7.

În concluzie, cercetările efectuate evidenţiază posibilitatea separării — prin flotaţie — a cantităţilor mici de Cu(II) din soluţii apoase. Varianta aleasă de aducere a Cu(II) la forma $Cu(OH)_2$ prin tratare cu NaOH, elimină neajunsurile flotaţiei ionice de tip coulombian, în ceea ce priveşte eficienţa separării şi timpul de flotaţie.

Gradul de concentrare şi eficienţa separării obţinute în cele două sisteme studiate sînt argumente ce completează afirmaţiile anterioare.

În sistemele reale cu doi sau mai mulţi componenţi ce pot forma hidroxospecii insolubile, este posibilă o separare cantitativă printr-o flotaţie colectivă [10], urmată de prelucrare corespunzătoare a spumei.

Sub aspect tehnologic, condiţiile stabilite pentru separarea prin flotaţie a Cu(II) cu eficienţe ridicate ($R > 95\%$), în timp de 2 min şi cu consum mic de, colector, recomandă utilizarea metodei, fiind simplă eficientă şi economică.

Deşi s-au obţinut rezultate asemănătoare pentru ambele sisteme studiate, se preferă folosirea acetatului de laurilamină [13], care prezintă o mai bună solubilitate în izopropanol sau etanol şi un *p*H optim mai mic (*p*H = 9) decît în cazul acetatului de stearilamină.

Bibliografie

1. SEBBA, F. „Ion flotation", Elseveyer, New York, 1962.
2. RUBIN, Y.A. şi JOHNSON, J.D. Ind. Engn. Chem. Process Dessign Developp. 5, nr. 7, 1966, p. 368.
3. LEMLICH, R. Ind. and Eng. Chem, 60, nr. 10, 1968, p. 16.
4. LEMLICH, R. „Adsorbtive bubble separation techniques", Academie Press, London, 1972.
5. KUZKIN, S.F. şi GOLMAN, A.M. „Flotaţia ionov i molecull". Nedra, Moscova, 1973.
6. BAARSON, R. E. şi RAY, C.L. „Hidrometallurgy", New York, 1964, p. 656.
7. DIAMOND, J şi TUCK, A. Analit. Chem. Acta, 78, nr. 1, 1965, p. 224.
8. PASCAL, P. „Nouveau traité de chemie minerale", III, Ed. Masson Paris, 1957.
9. RUBIN, J.A. şi JOHNSON, J.D. Analyt. Chem., 39, nr. 3, 1967, p. 298.
10. STOICA, L. Teză de doctorat, Institutul Politehnic-Iaşi, 1978.
11. POPA, G. şi colab. „Analiza chimică cantitativă cu reactivi organici", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1969.
12. STOICA, L. şi colab. Rev. Chim., (Bucureşti) 31, nr. 5, 1980, p. 454.
13. STOICA, L. şi DUCA A. Brevet R.S.R. nr. 75393, 1982.

IUPAC

UNIUNEA INTERNAŢIONALĂ DE CHIMIE PURĂ ŞI APLICATĂ (IUPAC)

Greutăţi atomice ale elementelor, 1987

Comisia pentru greutăţi atomice şi abundenţe izotopice (II.1) şi-a publicat raportul bianual privind noile greutăţi atomice $A_r(E)$ pentru 1987. Faţă de valorile anterioare din 1985 [1, 2] numai $A_r(E)$ pentru galiu se modifică de la $69{,}723 \pm 0{,}004$ la $69{,}723 \pm 0{,}001$, ca urmare a determinărilor efectuate cu mai mare precizie. Pentru celelalte elemente, valorile $A_r(E)$ pentru greutăţile atomice rămîn neschimbate.

Publicată cu permisiunea IUPAC, nota de faţă reproduce textul publicat în *Chemistry International*, **10**, nr. 3, sept. 1988, p. 202.

Bibliografie

1. • • • Rev. Chim. (Bucureşti), 36, nr. 3, 1985, p. 268.
2. • • • Rev. Chim. (Bucureşti), 37, nr. 4, 1986, p. 321.

STELIAN PETRESCU
CONSTANTIN CALISTRU

Studiul procesului de dizolvare a KCl în soluție de $(NH_4)_2SO_4$

III. Modelarea matematică

C.Z.: 681.5.015:66.061.1:546.32'131

În lucrare se prezintă descrierea matematică a procesului de dizolvare a clorurii de potasiu în soluție de sulfat de amoniu, pe baza modelării macrocinetice și matematice, făcînd apel la modelul elementului macrostructural (granula de clorură de potasiu care își micșorează continuu raza). Modelele matematice obținute se verifică experimental.

The paper presents the mathematical description of the solving of the potassium chloride in a solution of ammonium sulphate. The description is based on the mathematical and macrokinetic modelling, using the model of the macrostructural element (potassium chloride grains whose radius continuously grows smaller). The obtained mathematical models are experimentally checked.

В работе представлено математическое описание процесса растворения хлорида калия в растворе сульфата аммония, на основе макрокинетического и математического моделирования, причем прибегают к модели макроструктурного элемента (гранула хлорида калия с непрерывно уменьшающимся радиусом). Полученные математические модели подтверждаются экспериментально.

Un proces chimic sau fizic poate fi descris matematic prin intermediul ecuațiilor diferențiale ale transferului de impuls, de căldură și de masă, pe baza unui model fizic adoptat, sau prin intermediul modelării macrocinetice. Literatura cuprinde un număr mare de lucrări [1—15], care tratează procesul de dizolvare a solidelor prin ambele metode, utilizînd tehnica reactoarelor cu agitare, tehnica discului rotativ sau tehnica sedimentării.

În cadrul acestei lucrări, pe baza modelelor macrocinetice elaborate într-o lucrare anterioară [16], se stabilesc modelele matematice corespunzătoare cazului cînd procesul de dizolvare a clorurii de potasiu în soluție de sulfat de amoniu se desfășoară după modelele macrocinetice D_{KCl} și $T_{KCl[\,]}$. Experimental, se verifică aceste modele matematice și, totodată, se stabilește un model matematic combinat, valabil pe înreg domeniul de variație a gradului de transformare a clorurii de potasiu.

Modelarea matematică a procesului, bazată pe modelarea macrocinetică

În cazul procesului industrial de dizolvare a clorurii de potasiu în soluție de sulfat de amoniu, masa de reacție, la un moment dat, este formată din granule de clorură de potasiu, dispersate în faza lichidă continuă. Pentru simplificarea modelării matematice a procesului, s-a considerat că granulele au aceleași dimensiuni și forma lor este sferică. De asemenea, s-a considerat că regimul termic este izoterm și că timpul de staționare a granulelor este același. În aceste condiții, se admite că procesul se desfășoară într-un element macrostructural real, fără schimb sau cu schimb continuu de masă [1].

1. *Modelul matematic bazat pe modelul macrocinetic. Dizolvare KCl*

Conform metodei modelării macrocinetice și matematice, pentru descrierea matematică a procesului, în acest caz, se face apel la modelul matematic specific desfășurării într-un element macrostructural real, cunoscut și sub numele de modelul matematic al granulei, care are următoarea expresie:

$$-\rho^* \frac{dr}{d\tau} = (-\bar{r}_{KCl}) \qquad (1)$$

Pe baza modelului matematic al granulei, făcînd apel la modelul macrocinetic Dizolvare KCl [16], rezultă forma diferențială:

$$\frac{d\eta}{(1-\eta)^{2/3} d\tau} = \frac{3Kd}{\rho^* \cdot R} \qquad (2)$$

și forma integrată,

$$\tau = \frac{\rho^* \cdot R}{3Kd} [1 - (1-\eta)^{1/3}] \qquad (3)$$

a modelului matematic al procesului de dizolvare a clorurii de potasiu în soluție de sulfat de amoniu, cînd determinant de viteză este procesul elementar D_{KCl}.

Partea a II-a a apărut în Rev. Chim. (București), 39, nr. 9, 1988, p. 775

Dr. ing. STELIAN PETRESCU și prof. dr. ing. CONSTANTIN CALISTRU, Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.

2. *Modelul matematic bazat pe modelul macrocinetic Transfer KCl prin faza lichidă*

În cazul în care modelul macrocinetic după care se desfăşoară procesul este Transfer KCl prin faza lichidă [16], pentru stabilirea modelului matematic corespunzător, se utilizează, de asemenea, modelul matematic al granulei [1]. Pe această bază, ecuaţia de bilanţ a reactantului KCl se poate scrie:

$$-\rho^* \frac{dr}{d\tau} = K_l\left(C^e_{KCl} - C_{KCl}\right) \tag{4}$$

Concentraţia clorurii de potasiu în faza lichidă la un moment dat, C_{KCl}, poate fi exprimată printr-o relaţie, în funcţie de dimensiunile granulei. Deoarece, în cazul de faţă, variaţia de volum în cadrul sistemului este foarte mică,

$$\Delta V^* = 0$$

şi:

$$C_{KCl} = \frac{n^g_{KCl_{[\ ]l}}}{V^{0,g}_T} \tag{5}$$

în care:

$n^g_{KCl_{[\ ]l}}$ este numărul de moli de clorură de potasiu care au trecut în faza lichidă;

$V^{0,g}_T$ — volumul amestecului iniţial, raportat la numărul de granule de KCl din sistem.

Pentru o variaţie infinitezimală a concentraţiei soluţiei, se poate scrie:

$$dC_{KCl} = -\frac{dn^g_{KCl_{[\ ]s}}}{V^{0,g}_T} \tag{6}$$

Variaţia numărului de moli de clorură de potasiu din faza solidă este dată de relaţia:

$$dn_{KCl_{[\ ]s}} = 4\pi \cdot \rho^* \cdot r^2 dr \tag{7}$$

Înlocuind relaţia (7) în ecuaţia (6) şi integrînd-o, între limitele:

$$C = 0, \qquad r = R$$
$$C = C, \qquad r = r \tag{8}$$

rezultă:

$$C_{KCl} = \frac{4\pi\rho^*}{3V^{0,g}_T}(R^3 - r^3) \tag{9}$$

Prin substituirea expresiei care dă concentraţia soluţiei la un moment dat în ecuaţia (4) şi notînd:

$$a = \frac{1}{\dfrac{3V^{0,g}_T \cdot C^e_{KCl}}{4\pi\rho^*} - R^3} \tag{10}$$

rezultă forma diferenţială a modelului matematic al procesului de dizolvare a clorurii de potasiu, în cazul cînd modelul macrocinetic hotărîtor este $T_{KCl_{[\ ]l}}$ şi în condiţiile specificate anterior:

$$-\frac{dr}{d\tau} = K_l\left(\frac{C^e_{KCl}}{\rho^*} - \frac{4\pi R^3}{3V^{0,g}_T}\right)(1 + ar^3) \tag{11}$$

Prin integrarea acestei ecuaţii între limitele,

$$\eta = 0 \qquad \tau = 0$$
$$\eta = \eta \qquad \tau = \tau \tag{12}$$

rezultă forma integrată a modelului matematic al procesului:

$$\tau = \frac{a^{-1/3}}{K_l\left(\dfrac{C^e_{KCl}}{\rho^*} - \dfrac{4\pi R^3}{3V^{0,g}_T}\right)} \cdot$$
$$\cdot\left[\frac{1}{3}\ln\frac{1 + a^{1/3}R}{1 + a^{1/3}r}\left(\frac{1 + a^{2/3}r^2 - a^{1/3}r}{1 + a^{2/3}R^2 - a^{1/3}R}\right)^{1/2} + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{\sqrt{3}}\left(\operatorname{arctg}\frac{2a^{1/3}R - 1}{\sqrt{3}} - \operatorname{arctg}\frac{2a^{1/3}r - 1}{\sqrt{3}}\right)\right] \tag{13}$$

Deoarece volumul total al masei de reacţie iniţiale raportat la numărul de granule este:

$$V^{0,g}_T = \frac{V^0_T}{N_g} = \frac{V^0_T}{\dfrac{V^0_{[\ ]s}}{V^{0,g}_{[\ ]s}}} = \frac{4\pi \cdot \rho^* \cdot R^3}{3n^0_{KCl_{[\ ]s}}} \cdot V^0_T \tag{14}$$

şi, pe baza relaţiei $r = R(1-\eta)^{1/3}$, cele două forme ale modelului matematic al procesului (11), (13) devin:

$$\frac{d\eta}{(1-\eta)^{2/3}[1 + a_1(1-\eta)]d\tau} = \frac{3K_l \cdot n^0_{KCl[\ ]s} \cdot a_1}{V^0_T \cdot \rho^* \cdot R} \tag{15}$$

şi, respectiv:

$$\tau = \frac{R \cdot \rho^* \cdot V^0_T \cdot a_1^{2/3}}{K_l \cdot n^0_{KCl[\ ]s}}\left[\frac{1}{3}\ln\frac{1 + a_1^{1/3}}{1 + a_1^{1/3}(1-\eta)^{1/3}} \cdot \right.$$
$$\cdot\left(\frac{1 + a_1^2\ (1-\eta)^{2/3} - a_1^{1/3}(1-\eta)^{1/3}}{1 + a_1^{2/3} - a_1^{1/3}}\right)^{\frac{1}{2}} +$$
$$\left. + \frac{1}{\sqrt{3}}\left(\operatorname{arctg}\frac{2a_1^{1/3} - 1}{\sqrt{3}} - \operatorname{arctg}\frac{2a_1^{1/3}(1-\eta)^{1/3} - 1}{\sqrt{3}}\right)\right] \tag{16}$$

în care:

$$a_1 = \frac{1}{\dfrac{V^0_T \cdot C^e_{KCl}}{n^0_{KCl[\ ]s}} - 1}$$

V^0_T este volumul total al masei de reacţie iniţială;

N_g — numărul total de granule din masa de reacţie;

$V^0_{[\ ]s}$ — volumul fazei solide din masa de reacţie iniţială;

$n^0_{KCl[\ ]s}$ — numărul de moli de KCl din masa de reacţie iniţială.

Verificarea modelelor matematice

1. *Verificarea modelului matematic bazat pe modelul macrocinetic* $T_{KCl[]l}$

Utilizînd datele experimentale obţinute, s-a trecut la verificarea modelului matematic bazat pe modelul macrocinetic $T_{KCl_{[\ ]l}}$, stabilit anterior [16]. În acest scop, s-a aplicat metoda integrală de prelucrare a datelor experimentale în coordonate $F_1(\eta)$—τ, care permit obţinerea unor dependenţe liniare, în cazul verificării modelului respectiv. Conform ecuaţiei (16), $F_1(\eta)$ este:

$$F_1(\eta) = \frac{1}{3} \ln \frac{1 + a_1^{1/3}}{1 + a_1^{1/3}(1-\eta)^{1/3}} \cdot \left[\frac{1 + a_1^{2/3}(1-\eta)^{2/3} - a_1^{1/3}(1-\eta)^{1/3}}{1 + a_1^{2/3} - a_1^{1/3}}\right]^{1/2} + \frac{1}{\sqrt{3}}\left[\operatorname{arctg} \frac{2a_1^{1/3} - 1}{\sqrt{3}} - \operatorname{arctg} \frac{2a_1^{1/3}(1-\eta)^{1/3} - 1}{\sqrt{3}}\right] \quad (17)$$

Deoarece, prin calcul, se constată că valoarea primului termen al acestei funcţii este neglijabilă, în raport cu valoarea celorlalţi doi termeni $F_1(\eta)$ devine:

$$F_1(\eta) = \frac{1}{\sqrt{3}}\left[\operatorname{arctg} \frac{2a_1^{1/3} - 1}{\sqrt{3}} - \operatorname{arctg} \frac{2a_1^{1/3}(1-\eta)^{1/3} - 1}{\sqrt{3}}\right] \quad (18)$$

Prin urmare, modelul matematic al procesului bazat pe modelul macrocinetic $T_{KCl_{[\ ]l}}$, se poate scrie sub forma:

$$\tau = \frac{R \cdot \rho^* \cdot V_T^0 \cdot a_1^{2/3}}{\sqrt{3}\, K_l \cdot n^0_{KCl_{[\ ]s}}}\left[\operatorname{arctg} \frac{2a_1^{1/3} - 1}{\sqrt{3}} - \operatorname{arctg} \frac{2a_1^{1/3}(1-\eta)^{1/3} - 1}{\sqrt{3}}\right] \quad (19)$$

Întrucît în literatura de specialitate există date de echilibru pentru sistemul K^+, $NH_4^+ \| Cl^-, SO_4^{2-} H_2O$, numai la temperatura de 25°C, verificarea acestui model s-a făcut numai pentru această temperatură. Din diagrame (fig. 1—3), se constată că modelul matematic bazat pe modelul macrocinetic $T_{KCl_{[\ ]l}}$ se verifică la o turaţie a agitatorului $n = 160$ rot./min, pînă la un grad de transformare al clorurii de potasiu $\eta_{KCl_{[\ ]s}} = 0{,}6$, iar la turaţii mai mari de 240 rot./min, pînă la $\eta_{KCl_{[\ ]s}} = 0{,}5$. Aceste afirmaţii sînt valabile pentru dizolvarea clorurii de potasiu în soluţie de sulfat de amoniu cu concentraţia $\bar{X}^0_{(NH_4)_2SO_4} = 0{,}30$. În cazul în care se utilizează o soluţie de sulfat de amoniu de concentraţie $\bar{X}^0_{(NH_4)_2SO_4} = 0{,}25$, modelul matematic al procesului se verifică pînă la $\eta_{KCl_{[\ ]s}} = 0{,}6$, iar în cazul unei soluţii de sulfat de amoniu de concentraţie $\bar{X}^0_{(NH_4)_2SO_4} = 0{,}35$, modelul matematic se verifică pînă la $\eta_{KCl_{[\ ]s}} = 0{,}3$. Prin urmare, la grade de transformare mici, indiferent de valoarea concentraţiei soluţiei iniţiale de sulfat de

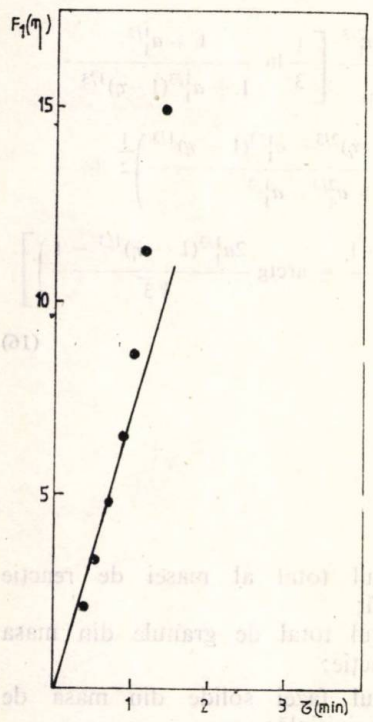


Fig. 1. Dependenţa $F_1(\eta) - \tau$, $n = 160$ rot./min, $T = 25°C$, $\bar{X}^0_{(NH_4)_2SO_4} = 0{,}30$.

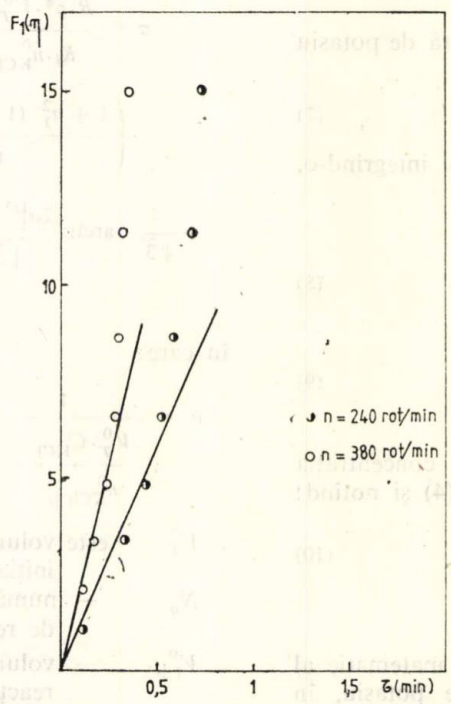


Fig. 2. Dependenţa $F_1(\eta) - \tau$, $T = 25°C$, $\bar{X}^0_{(NH_4)_2SO_4} = 0{,}30$.

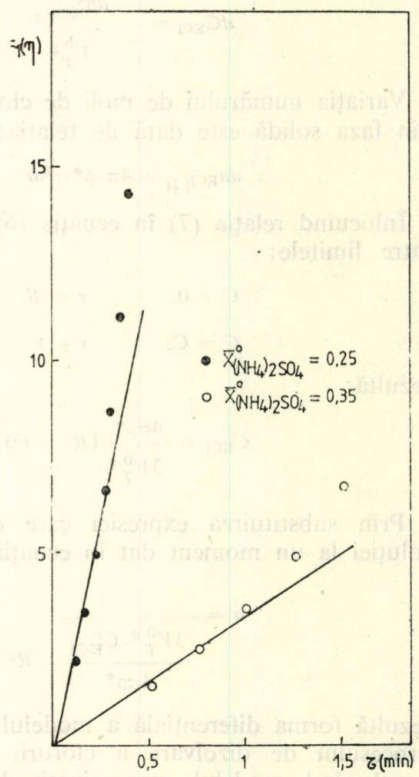


Fig. 3. Variaţia $F_1(\eta) - \tau$, $n = 160$ rot./min, $T = 25°C$.

amoniu, se verifică modelul matematic bazat pe modelul macrocinetic $T_{KCl_{[\ ]_l}}$, deci, în aceste condiții, modelul macrocinetic după care se desfășoară procesul global de dizolvare a clorurii de potasiu în soluție de sulfat de amoniu este $T_{KCl_{[\ ]_l}}$.

2. *Verificarea modelului matematic al procesului bazat pe modelul macrocinetic* D_{KCl}

Pentru verificarea modelului matematic bazat pe modelul macrocinetic Dizolvare clorură de potasiu, s-a utilizat, de asemenea, metoda integrală de prelucrare a datelor experimentale. În acest caz, funcția $F(\eta)$, conform modelului matematic al procesului (3), are următoarea formă:

$$F_2(\eta) = 1 - (1 - \eta)^{1/3} \qquad (20)$$

Pe baza datelor experimentale, s-a reprezentat grafic $F_2(\eta) - \tau$, figurile 4—7.

În diagrama din figura 4, se constată că modelul matematic al procesului se verifică la dizolvarea clorurii de potasiu într-o soluție de sulfat de amoniu de concentrație 0,30 pentru $n = 160$ rot./min., la valori ale gradului de transformare a KCl mai mari de 0,6, iar pentru temperatura de 15°C, la valori ale $\eta_{KCl_{[\ ]_s}}$ mai mari de 0,5. Pentru $n = 240$ rot./min, modelul matematic al procesului se verifică pe intervalul de temperatură 15—45°C, la valori ale mărimii $\eta_{KCl_{[\ ]_s}} > 0,5$, figura 5, iar pentru $n = 380$ rot./min., modelul matematic se verifică pentru $T = 25°C$, de asemenea, la valori pentru $\eta_{KCl_{[\ ]_s}} > 0,5$, figura 6. În figura 7, sînt reprezentate grafic dependențele $F_2(\eta) - \tau$, în cazul dizolvării KCl într-o soluție de sulfat de amoniu de concentrație $\bar{X}^0_{(NH_4)_2SO_4} = 0,25$ și, respectiv, 0,35, la temperatura de 25°C. În primul caz, modelul matematic se verifică pentru valori ale mărimii $\eta_{KCl_{[\ ]_s}} > 0,6$, iar, în cazul al doilea, pentru valori $\eta_{KCl_{[\ ]_s}} > 0,3$.

În concluzie, pentru domeniul de variație a parametrilor specificat anterior, se verifică ambele modele macrocinetice simple, și anume, la valori mici ale gradului de transformare a clorurii de potasiu, modelul matematic bazat pe modelul macrocinetic $T_{KCl_{[\ ]_l}}$, iar, la valori mari, pentru $\eta_{KCl_{[\ ]_s}}$, modelul matematic bazat pe modelul macrocinetic D_{KCl}. Așadar, modelul matematic al procesului, pentru întreg intervalul de variație a gradului de transformare, $\eta_{KCl_{[\ ]_s}}$ poate fi scris sub forma:

$$\tau = \tau_1 + \tau_2 \qquad (21)$$

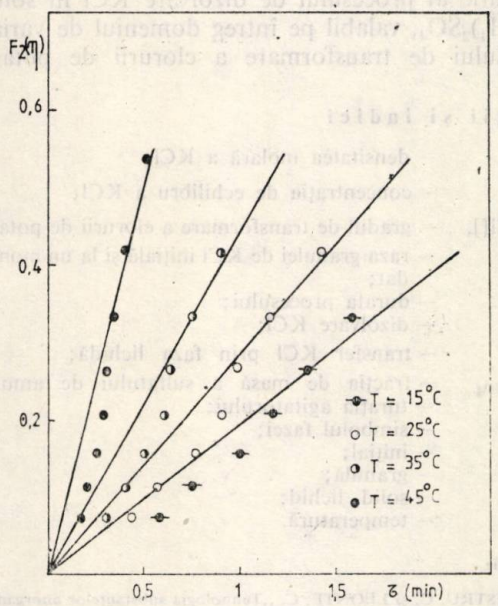


Fig. 4. Dependența $F_2(\eta) - \tau$, $n = 160$ rot./min, $\bar{X}^0_{(NH_4)_2SO_4} = 0,30$.

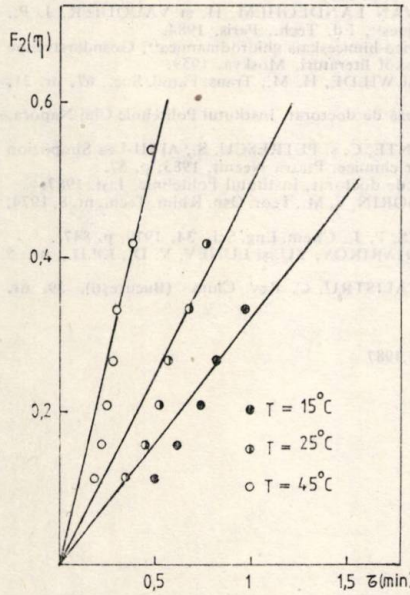


Fig. 5. Variația $F_2(\eta) - \tau$, $n = 240$ rot./min, $\bar{X}^0_{(NH_4)_2SO_4} = 0,30$.

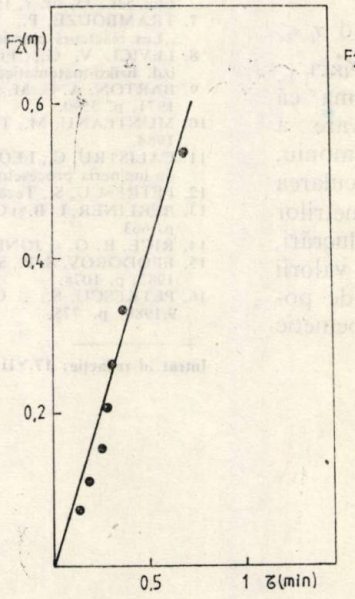


Fig. 6. Dependența $F_2(\eta) - \tau$, $n = 380$ rot./min, $\bar{X}^0_{(NH_4)_2SO_4} = 0,30$.

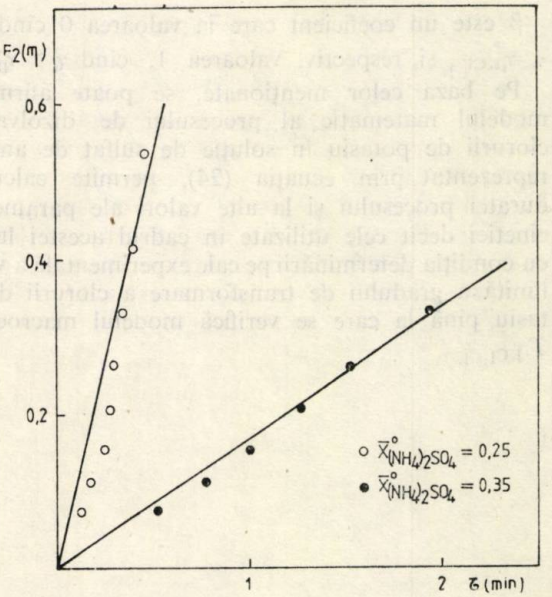


Fig. 7. Dependența $F_2(\eta) - \tau$, $T = 25°C$, $n = 160$ rot./min.

unde:

τ_1 este durata procesului pentru $\eta_{KCl_{[\ ]s}} \leqslant \leqslant \eta^*_{KCl_{[\ ]s}}$

τ_2 — durata procesului pentru $\eta_{KCl_{[\ ]s}} > \eta^*_{KCl_{[\ ]s}}$

$\eta^*_{KCl_{[\ ]s}}$ — valoarea limită a gradului de transformare a KCl, pînă la care se verifică modelul matematic bazat pe modelul macrocinetic $T_{KCl_{[\ ]l}}$.

τ_1 şi τ_2 sînt date de ecuaţiile (3) şi (19):

$$\tau_1 = \frac{R \cdot \rho^* \cdot V_T^0 \cdot a_1^{2/3}}{K_l \cdot n^0_{KCl_{[\ ]s}} \sqrt{3}} \cdot$$

$$\cdot \left[\operatorname{arctg} \frac{2a_1^{1/3} - 1}{\sqrt{3}} - \operatorname{arctg} \frac{2a_1^{1/3}(1-\eta)^{1/3} - 1}{\sqrt{3}} \right] \quad (22)$$

şi:

$$\tau_2 = \frac{R \cdot \rho^*}{3Kd} [1 - (1-\eta)^{1/3}] \quad (23)$$

Prin urmare, durata totală a procesului poate fi calculată cu relaţia:

$$\tau = \frac{R \cdot \rho^* \cdot V_T^0 \cdot a_1^{2/3}}{K \cdot n^0_{KCl} \cdot \sqrt{3}} \cdot$$

$$\cdot \left[\operatorname{arctg} \frac{2a_1^{1/3} - 1}{\sqrt{3}} - \operatorname{arctg} \frac{2a_1^{1/3}(1-\eta)^{1/3} - 1}{\sqrt{3}} \right] +$$

$$+ \frac{\beta \rho^* \cdot R}{3Kd} [1 - (1-\eta)^{1/3}] \quad (24)$$

în care:

$$a_1 = \frac{1}{\dfrac{V_T^0 \cdot C^e_{KCl}}{n^0_{KCl_{[\ ]s}}} - 1}$$

β este un coeficient care ia valoarea 0 cînd $\eta \leqslant \eta^*_{KCl_{[\ ]s}}$ şi, respectiv, valoarea 1, cînd $\eta > \eta^*_{KCl_{[\ ]s}}$.

Pe baza celor menţionate, se poate afirma că modelul matematic al procesului de dizolvare a clorurii de potasiu în soluţie de sulfat de amoniu, reprezentat prin ecuaţia (24), permite calcularea duratei procesului şi la alte valori ale parametrilor cinetici decît cele utilizate în cadrul acestei lucrări, cu condiţia determinării pe cale experimentală a valorii limită a gradului de transformare a clorurii de potasiu pînă la care se verifică modelul macrocinetic $T_{KCl_{[\ ]l}}$.

Concluzii

În această lucrare, s-au stabilit, pentru procesul de dizolvare a KCl în soluţie de $(NH_4)_2SO_4$, modelele matematice corespunzătoare modelelor macrocinetice D_{KCl} şi $T_{KCl_{[\ ]_l}}$.

Pe baza datelor experimentale asupra procesului de dizolvare a KCl, s-au verificat modelele matematice stabilite; la valori mici ale gradului de transformare a clorurii de potasiu se verifică modelul matematic bazat pe modelul macrocinetic $T_{KCl_{[\ ]l}}$, modelul matematic bazat pe modelul macrocinetic D_{KCl} se verifică la valori mari pentru $\eta_{KCl_{[\ ]s}}$.

Acest lucru a condus la stabilirea unui nou model matematic al procesului de dizolvare KCl în soluţie de $(NH_4)_2SO_4$, valabil pe întreg domeniul de variaţie a gradului de transformare a clorurii de potasiu.

Notaţii şi indici

ρ^*	— densitatea molară a KCl;
C^e_{KCl}	— concentraţia de echilibru a KCl;
η, $\eta KCl[]_s$	— gradul de transformare a clorurii de potasiu;
R, r	— raza granulei de KCl iniţială şi la un moment dat;
τ	— durata procesului;
D_{KCl}	— dizolvare KCl;
$T_{KCl[]l}$	— transfer KCl prin faza lichidă;
$X_{(NH_4)_2SO_4}$	— fracţia de masă a sulfatului de amoniu;
n	— turaţia agitatorului;
[ ]	— simbolul fazei;
o	— iniţial;
g	— granulă;
s, l	— solid, lichid;
T	— temperatură.

Bibliografie

1. CALISTRU, C. şi LEONTE, C. ,,Tehnologia substanţelor anorganice", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1972.
2. RUCHENSTEIN, E., St. cer. chim., 15, nr. 1, 1967, p. 1.
3. RUCHENSTEIN, E., Rev. Chim., (Bucureşti), 8, nr. 7, 1957, p. 749.
4. SHERWOOD, T. R., PIGFORD, R. L., şi WILKE, C. R., ,,Mass Transfer," McGrow-Hill, New York, 1975.
5. HARRIOTT, O., A.I.Ch.E.J., nr. 8, 1962, p. 93.
6. BOON-LONG, S., LAGUERIE, C. şi COUDERE, I. P., Chem. Eng. Sci., 33, nr. 7, 1978, p. 813.
7. TRAMBOUZE, P., VAN LANDEGHEM, H. şi VAUQUIER, J. P., ,,Les réacteurs chimiques", Ed. Tech., Paris, 1984.
8. LEVICI, V. G., ,,Fizico-himiceskaia ghidrodinamica", Gosudarstvenoe izd. fiziko-matematiceskoi literaturî, Moskva, 1959.
9. BARTON, A. F. M. şi WILDE, H. M., Trans. Farad. Soc., 67, nr. 21, 1971, p. 3590.
10. MUNTEANU, M., Teză de doctorat, Institutul Politehnic Cluj-Napoca, 1984.
11. CALISTRU, C., LEONTE, C. şi PETRESCU, S., Al III-Lea Simpozion de ingineria proceselor chimice, Piatra Neamţ, 1983, p. 57.
12. PETRESCU, S., Teză de doctorat, Institutul Politehnic, Iaşi, 1987.
13. BERLINER, L. B. şi GORIN, V. M., Teor. Osn. Khim, Tech., nr. 8, 1974, p. 663.
14. RICE, R. G. şi JONES, P. J., Chem. Eng. Sci., 34, 1979, p. 847.
15. FEODOROV, S. P., SHARIKOV, YU. şi LUNEV, V. D., J.P.H., nr. 5 1983, p. 1078.
16. PETRESCU, S., şi CALISTRU, C. Rev. Chim. (Bucureşti), 39, nr. 9,1988, p. 775.

Intrat în redacţie: 17.VIII.1987

ION BALASANIAN
ION GRIGORIU
FELICIAN DAN

Optimizarea regimului tehnologic al reactoarelor catalitice cu un strat folosind metode numerice directe

C.Z.: 681.5.019.23:66.023.23

Se elaborează algoritmul aplicării metodelor numerice directe la optimizarea regimului tehnologic al reactoarelor adiabatice cu un singur strat. Aplicarea algoritmului s-a făcut pentru reactorul de conversie a monoxidului de carbon pe catalizator de înaltă temperatură. Rezultatele obținute, comparate cu cele reale, arată că algoritmul bazat pe metoda enumerării univariante pas cu pas duce la o proiectare corectă.

The paper deals with the algorithm of the direct numerical methods applied to the optimization of the technological process of single-bed adiabatic reactors. The algorithm was applied to the reactor for the conversion of the carbon monoxide on a catalyst at a high temperature. The results, compared to the real ones, show that the algorithm based on the single variant enumeration method leads to a faultless design.

Разработан алгорифм применения непосредственных числовых методов при оптимизации технологического режима однослойных адиабатических реакторов. Алгорифм был применен для реактора конверсии оксида углерода на высокотемпературном катализаторе. Сравнение полученных результатов с реальными результатами показывает, что алгорифм, основанный на методе универиантного перечисления шаг за шагом, приводит к правильному проектированию.

Reactoarele catalitice cu un singur strat adiabatic se folosesc atunci cînd cantitatea de căldură degajată în proces este redusă, fie datorită valorilor mici ale efectelor termice de reacție, fie ca urmare a unui conținut scăzut al reactanților în masa de reacție.

Optimizarea regimului tehnologic pentru astfel de reactoare presupune, așa cum rezultă din figura 1, alegerea temperaturii de intrare (T_0), a concentrației inițiale a reactanților ($x^0_{A_1}$, $x^0_{A_2}$) și a gradului de transformare (η_f), astfel încît volumul de catalizator să fie minim.

În lucrare se elaborează algoritmul aplicării metodelor numerice directe de o singură variabilă la optimizarea regimului tehnologic al reactoarelor catalitice cu un singur strat adiabatic. Algoritmul se exemplifică pentru procesul de conversie a monoxidului de carbon pe catalizator de înaltă temperatură.

1. Algoritmul optimizării regimului tehnologic folosind metode numerice directe

Modelul matematic pentru optimizarea regimului tehnologic este format din funcția-scop, modelul matematic pentru stratul fix adiabatic și modelul matematic al procesului chimic.

Pentru rezolvarea problemelor de optimizare a regimului tehnologic se poate considera deplasarea

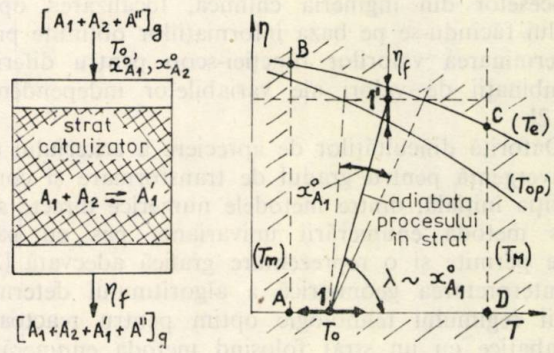


Fig. 1. Variabilele regimului tehnologic pentru reactoare catalitice cu un strat.

ideală a masei de reacție. Ca urmare, considerînd drept criteriu de optimizare minimalizarea volumului de catalizator, respectiv a timpului de contact, pentru funcția-scop se obține expresia:

$$F_S = \tau_C = x^0_{A_1} \int_0^{\eta_F} \frac{d\eta}{(-\bar{\gamma}_{A_1})} = \frac{x^0_{A_1}}{\rho a(1-\varepsilon_{ST})Vm} \int_0^{\eta_F} \frac{d\eta}{(-\gamma_{C,A_1})} \quad (1)$$

Dr. ing. ION BALASANIAN și dr. ing. ION GRIGORIU, Institutul Politehnic — Iași. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Ing. FELICIAN DAN, Întreprinderea „Emailul Roșu" — Mediaș.

iar pentru modelul matematic al stratului fix adiabatic la presiune constantă, sistemul:

$$\left[\begin{array}{l} \dfrac{dz_c}{d\eta} = \dfrac{x^0_{A_1}}{(-\bar{\gamma}_{A_1})} = \dfrac{x^0_{A_1}}{\rho a(1-\varepsilon_{ST})Vm} \cdot \dfrac{1}{(-\gamma_{C,A_1})} \\ \\ \dfrac{dT}{d\eta} = \dfrac{(-\Delta_R H^0_T)}{C_{p[\,]g}} \cdot x^0_{A_1} \end{array}\right. \quad (2)$$

Modelul matematic al procesului chimic este format din modelul algebric de bilanţ de masă şi termic, din modelul pentru desfăşurarea procesului la echilibru şi din modelul cinetic.

Formularea problemei în termeni de programare matematică impune determinarea componentelor vectorului de poziţie a adiabatei stratului:

$$11'\left[T_0,\ \eta_f,\ x^0_{A_1},\ x^0_{A_2}\right]$$

care minimalizează funcţia-scop (1) în condiţiile desfăşurării procesului în domeniul fezabil *ABCD* definit de restricţiile: curba temperaturilor de echilibru (T_e) şi temperaturile minimă (T_m) şi maximă (T_M) de funcţionare a catalizatorului. Reprezentarea geometrică a acestei formulări este redată în figura 1.

După cum reiese din ecuaţia (1), funcţia-scop pentru optimizarea regimului tehnologic al reactoarelor adiabatice cu un strat este neliniară în raport cu variabilele procesului (T_0, η_f, $x^0_{A_1}$, $x^0_{A_2}$). În consecinţă, pentru rezolvarea problemei este necesară folosirea metodelor numerice de optimizare. Dintre acestea, metodele numerice directe sînt mai frecvent abordate în proiectarea şi conducerea optimală a proceselor din ingineria chimică, localizarea optimului făcîndu-se pe baza informaţiilor obţinute prin determinarea valorilor funcţiei-scop pentru diferite combinaţii de valori ale variabilelor independente [1, 2].

Datorită dificultăţilor de apreciere a criteriului de convergenţă pentru gradul de transformare şi compoziţia iniţială, dintre metodele numerice directe s-a ales metoda enumerării univariante pas cu pas, care permite şi o reprezentare grafică adecvată [2].

Interpretarea geometrică a algoritmului determinării regimului tehnologic optim pentru reactoare adiabatice cu un strat folosind metoda enumerării univariante pas cu pas este redată în figura 2.

La compoziţie şi grad final de transformare constante, intervalul de valori pentru temperatura iniţială este determinat de temperatura minimă de funcţionare a catalizatorului şi de adiabata care trece prin punctul de intersecţie dintre gradul de transformare final şi curba temperaturilor de echilibru. Valoarea optimă a temperaturii de intrare corespunde minimului funcţiei-scop, estimată în interval cu un anumit pas pentru temperatura de intrare (fig. 2, a).

Pentru temperatura de intrare cu valoarea optimă determinată anterior şi compoziţie iniţială constantă, intervalul de valori pentru gradul final de transformare este dat de intersecţia dintre adiabata procesului şi curbele temperaturilor de echilibru şi optime. Întrucît valoarea funcţiei-scop creşte continuu cu gradul de transformare, valoarea optimă a acestuia

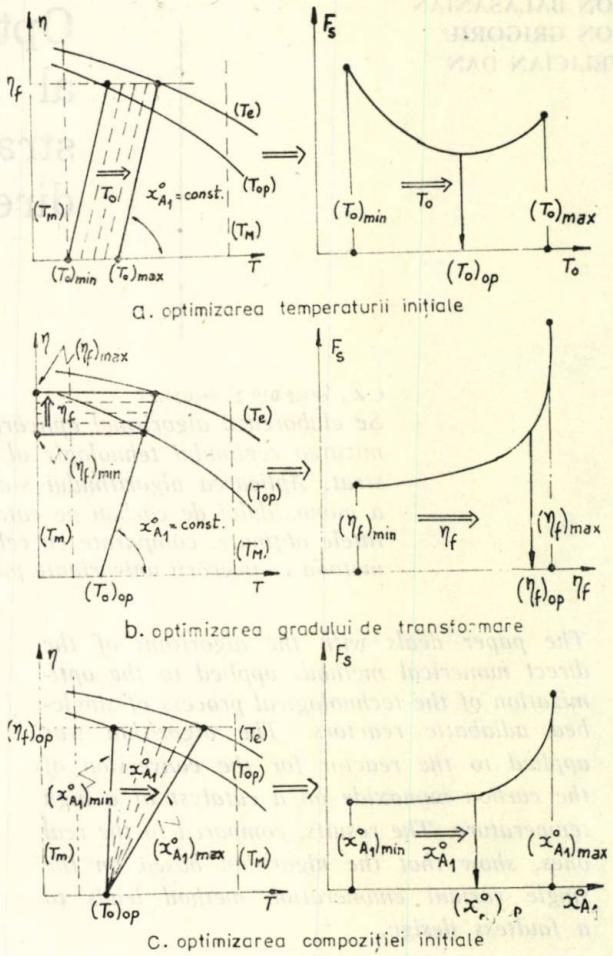


Fig. 2. Interpretarea geometrică a algoritmului metodei enumerării univariante pas cu pas.

corespunde trecerii funcţiei-scop la o creştere puternic exponenţială (fig. 2, b).

Pentru optimizarea compoziţiei iniţiale, în condiţiile realizării procesului la $(T_0)_{op}$ şi $(\eta_f)_{op}$, se modifică raportul $-n^0_{A_1}/n^0_{A_2}$ — în masa de reacţie. Limitele de variaţie a compoziţiei iniţiale se calculează din panta adiabatelor care trec prin punctele de intersecţie dintre gradul de transformare şi curbele temperaturilor optime şi de echilibru. Compoziţia iniţială optimă este determinată de momentul cînd funcţia-scop începe să crească semnificativ (fig. 2, c).

Calculul funcţiei-scop se face prin rezolvarea modelului matematic al stratului fix adiabatic redat de sistemul de ecuaţii diferenţiale (2).

2. Modelul matematic pentru optimizarea regimului tehnologic la conversia monoxidului de carbon

Oxidarea monoxidului de carbon cu vapori de apă este un proces catalitic, definit prin ecuaţia caracteristică (3) şi ecuaţia stoichiometrică (4) [3]:

$$[CO + H_2O + CO_2 + H_2 + N_2 + CH_4 + Ar]g \xrightarrow[[K]s]{} [CO_2 + H_2 + CO_2 + H_2O + N_2 + CH_4 + Ar]g \quad (3)$$

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \quad (4)$$

Pentru compoziţia iniţială a gazului uscat, pe bază de măsurători industriale, s-au considerat următoarele valori:

Component	CO	CO_2	H_2	N_2	Ar	CH_4
% mol. $(100 \cdot X^0_{A_i})$	11,94	8,58	56,7	22,3	0,27	0,24

În aceste condiţii, modelul matematic pentru optimizarea regimului tehnologic este format din:

— funcţia-scop:

$$F_s = \tau_c = x^0_{CO} \int_0^{\eta_f} \frac{d\eta}{(-\bar{r}_C)} =$$

$$= \frac{X^0_{CO}}{1 + X^0_{CO} \cdot \dot{x}^0_{H_2O}} \cdot \int_0^{\eta_f} \frac{d\eta}{(-\bar{r}_{CO})} \qquad (5)$$

— ecuaţia diferenţială a bilanţului de masă pentru deplasarea totală a masei de reacţie:

$$\frac{d\tau_c}{d\eta} = \frac{x^0_{CO}}{(-\bar{r}_{CO})} = \frac{X^0_{CO}}{1 + X^0_{CO} \cdot \dot{x}^0_{H_2O}} \cdot \frac{1}{(-\bar{r}_{CO})} \qquad (6)$$

— ecuaţia bilanţului termic în regim adiabatic şi deplasarea totală a masei de reacţie:

a) forma diferenţială;

$$\frac{dT}{d\eta} = \frac{(-\Delta_R H^0_T)}{C_{p[\,]g}} \cdot x^0_{CO} = \frac{(-\Delta_R H^0_T)}{C_{p[\,]g}} \cdot \frac{X^0_{CO}}{1 + X^0_{CO} \cdot \dot{x}^0_{H_2O}} \qquad (7)$$

b) forma integrată:

$$T - T_0 = \lambda(\eta - \eta_0) \qquad (8)$$

unde:

$$= \left[\frac{(-\Delta_R H^0_T)}{C_{p[\,]g}} \right]_{T_m,\ \eta_m} \cdot \frac{X^0_{CO}}{1 + X^0_{CO} \cdot \dot{x}^0_{H_2O}}$$

— modelul algebric de bilanţ de masă sub forma fracţiilor molare (x_{Ai}) şi a rapoartelor molare $(\dot{x}_{Ai})$. Modelul este redat în tabelul 1 şi a fost elaborat considerînd ca mărimi independente raportul molar iniţial al apei $(\dot{x}^0_{H_2O})$ şi fracţiile molare ale gazului iniţial uscat $(X^0_{A_i})$;

— modelul matematic la echilibru [3]:

$$\eta_e^2 - \frac{\dot{x}^0_{CO_2} + \dot{x}^0_{H_2} + K_p(1 + \dot{x}^0_{H_2O})}{K_p - 1} \eta_e + \frac{K_p \cdot \dot{x}^0_{H_2O} - x^0_{CO_2} \cdot \dot{x}^0_{H_2}}{K_p - 1} = 0$$

$$\lg K_p = \frac{2217,8}{T} + 0,29693 \cdot \lg T + 0,35238 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,50773 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - 3,274672 \qquad (9)$$

Tabelul 1

MODELUL DE BILANŢ DE MASĂ.

Component	Intrare		Ieşire	
	fracţii molare	raport molar	fracţii molare	raport molar
CO	$x^0_{CO} = \frac{X^0_{CO}}{1 + X^0_{CO} \cdot \dot{x}^0_{H_2O}}$	1	$x_{CO} = x^0_{CO}(1-\eta)$	1
H_2O	$x^0_{H_2O} = \frac{X^0_{CO} \dot{x}^0_{H_2O}}{1 + X^0_{CO} \dot{x}^0_{H_2O}}$	$\dot{x}^0_{H_2O}$	$x_{H_2O} = x^0_{H_2O} - x^0_{CO}\eta$	$x_{H_2O} = \frac{\dot{x}^0_{H_2O} - \eta}{1-\eta}$
CO_2	$x^0_{CO_2} = \frac{X^0_{CO_2}}{1 + X^0_{CO} \dot{x}^0_{H_2O}}$	$\dot{x}^0_{CO_2} = \frac{X^0_{CO_2}}{X^0_{CO}}$	$x_{CO_2} = x^0_{CO_2} + x^0_{CO}\eta$	$x_{CO_2} = \frac{\dot{x}^0_{CO_2} + \eta}{1-\eta}$
H_2	$x^0_{H_2} = \frac{X^0_{H_2}}{1 + X^0_{CO} \dot{x}^0_{H_2O}}$	$\dot{x}^0_{H_2} = \frac{X^0_{H_2}}{X^0_{CO}}$	$x_{H_2} = x^0_{H_2} + x^0_{CO}\eta$	$x_{H_2} = \frac{\dot{x}^0_{H_2} + \eta}{1-\eta}$
N_2	$x^0_{N_2} = \frac{X^0_{N_2}}{1 + X^0_{CO} \dot{x}^0_{H_2O}}$	$\dot{x}^0_{N_2} = \frac{X^0_{N_2}}{X^0_{CO}}$	$x_{N_2} = x^0_{N_2}$	$x_{N_2} = \frac{\dot{x}^0_{N_2}}{1-\eta}$
Ar	$x^0_{Ar} = \frac{X^0_{Ar}}{1 + X^0_{CO} \dot{x}^0_{H_2O}}$	$\dot{x}^0_{Ar} = \frac{X^0_{Ar}}{X^0_{CO}}$	$x_{Ar} = x^0_{Ar}$	$x_{Ar} = \frac{\dot{x}^0_{Ar}}{1-\eta}$
CH_4	$x^0_{CH_4} = \frac{X^0_{CH_4}}{1 + X^0_{CO} \dot{x}^0_{H_2O}}$	$\dot{x}^0_{CH_4} = \frac{X^0_{CH_4}}{X^0_{CO}}$	$x_{CH_4} = x^0_{CH_4}$	$x_{CH_4} = \frac{\dot{x}^0_{CH_4}}{1-\eta}$

— modelul cinetic la conversia monoxidului de carbon pe catalizator de înaltă temperatură. Cercetările experimentale permit să se afirme că procesul are loc după modelul macrocinetic transformare [3]. Considerînd mecanismul redox pentru stabilirea ecuaţiei cinetice, Scibria [4] propune forma: $(-\bar{r}_{CO}) = k(p \cdot p_{H_2O} - K_p^{-1} \cdot p_{CO_2} \cdot p_{H_2}) / (A \cdot p_{H_2O} + p_{CO_2})$ care, făcînd apel la ecuaţiile algebrice de bilanţ din tabelul 1, se scrie de forma:

$$(-\bar{r}_{CO}) = kP \frac{X^0_{CO}}{1 + X^0_{CO} \cdot \dot{x}^0_{H_2O}} \cdot \frac{(1-\eta)(\dot{x}^0_{H_2O} - \eta) - K_p^{-1}(\dot{x}^0_{CO_2} + \eta)(\dot{x}^0_{H_2} + \eta)}{A(\dot{x}^0_{H_2O} - \eta) + (\dot{x}^0_{CO_2} + \eta)} \qquad (10)$$

Pentru constantele cinetice k şi A s-au considerat valorile publicate în [5], valori care au fost corelate cu temperatura după o dependenţă de tip Arrhenius:

$$k = 3,16 \cdot 10^9 \cdot \exp\left[-\frac{29040,5}{RT} \right], \ (s^{-1})$$

$$A = 6,247 \cdot 10^8 \cdot \exp\left[-\frac{30919,8}{RT} \right] \qquad (11)$$

— relaţia pentru calculul efectului termic de reacţie [3]:

$$(-\Delta_R H^0_T) = 10145,8 + 0,59 \cdot T + 1,6125 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0,46466 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 \ \text{(kcal/kmol)} \qquad (12)$$

— relaţiile pentru calculul căldurilor specifice molare ale componentelor şi ale masei de reacţie [3, 6]:

$$\begin{aligned}
Cp_{CO} &= 6,25 + 2,091 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,475 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \\
Cp_{H_2O} &= 6,89 + 3,283 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,343 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \\
Cp_{CO_2} &= 6,85 + 8,533 \cdot 10^{-3} T - 2,475 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \\
Cp_{N_2} &= 6,3 + 1,891 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,345 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \\
Cp_{H_2} &= 6,88 + 0,066 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,279 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \\
Cp_{CH_4} &= 3,422 + 17,845 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4,165 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \\
Cp_{Ar} &= 4,9675 \\
Cp_{[\,]g} &= x_{CO} Cp_{CO} + x_{H_2O} Cp_{H_2O} + x_{CO_2} Cp_{CO_2} + x_{N_2} Cp_{N_2} + x_{H_2} Cp_{H_2} + x_{CH_4} Cp_{CH_4} + x_{Ar} Cp_{Ar} \\
&\quad \text{(kcal/kmol. K.)}
\end{aligned} \qquad (13)$$

3. Optimizarea regimului tehnologic al reactorului pentru conversia monoxidului de carbon

Pentru reactorul de conversie a monoxidului de carbon, aplicarea algoritmului expus constă în determinarea raportului molar inițial al apei ($\dot{x}^0_{H_2O}$), a gradului final de transformare (η_f) și a temperaturii de intrare în reactor (T_0), astfel încît să se asigure minimalizarea funcției-scop. Schema logică este redată în figura 3. Calculul timpului de contact, deci al funcției-scop, s-a făcut prin rezolvarea modelului matematic al stratului fix adiabatic, model format din ecuațiile diferențiale (6) și (7), folosind metoda Runge-Kutta de ordinul IV [7—9].

Pentru optimizarea temperaturii inițiale, pentru raportul molar inițial al apei și gradul final de transformare, pe bază de date industriale, s-au considerat valorile:

$$\dot{x}^0_{H_2O} = 5{,}4293; \quad \eta_f = 0{,}752$$

În aceste condiții, temperatura inițială poate lua valori în intervalul:

$$[(T_0)_{min} = 600\ K; \quad (T_0)_{max} = 666\ K]$$

Variația funcției-scop în intervalul menționat pentru temperatura inițială se poate urmări în figura 4, valoarea optimă pentru temperatura de intrare fiind:

$$(T_0)_{op} = 635K; \quad (t_0)_{op} = 362°C$$

Pentru $\dot{x}^0_{H_2O} = 5{,}4293$ și $T_0 = 635K$, intervalul de variație a gradului de transformare este:

$$[(\eta_f)_{min} = 0{,}6; \quad (\eta_f)_{max} = 0{,}795]$$

Dependența funcției-scop de gradul final de transformare (fig. 5) indică pentru acesta valoarea optimă:

$$(\eta_f)_{op} = 0{,}76$$

Pentru modificarea compoziției inițiale a fazei gazoase s-a acționat asupra cantității de apă inițială. Considerînd $T_0 = 635K$ și $\eta_f = 0{,}76$, pentru limi-

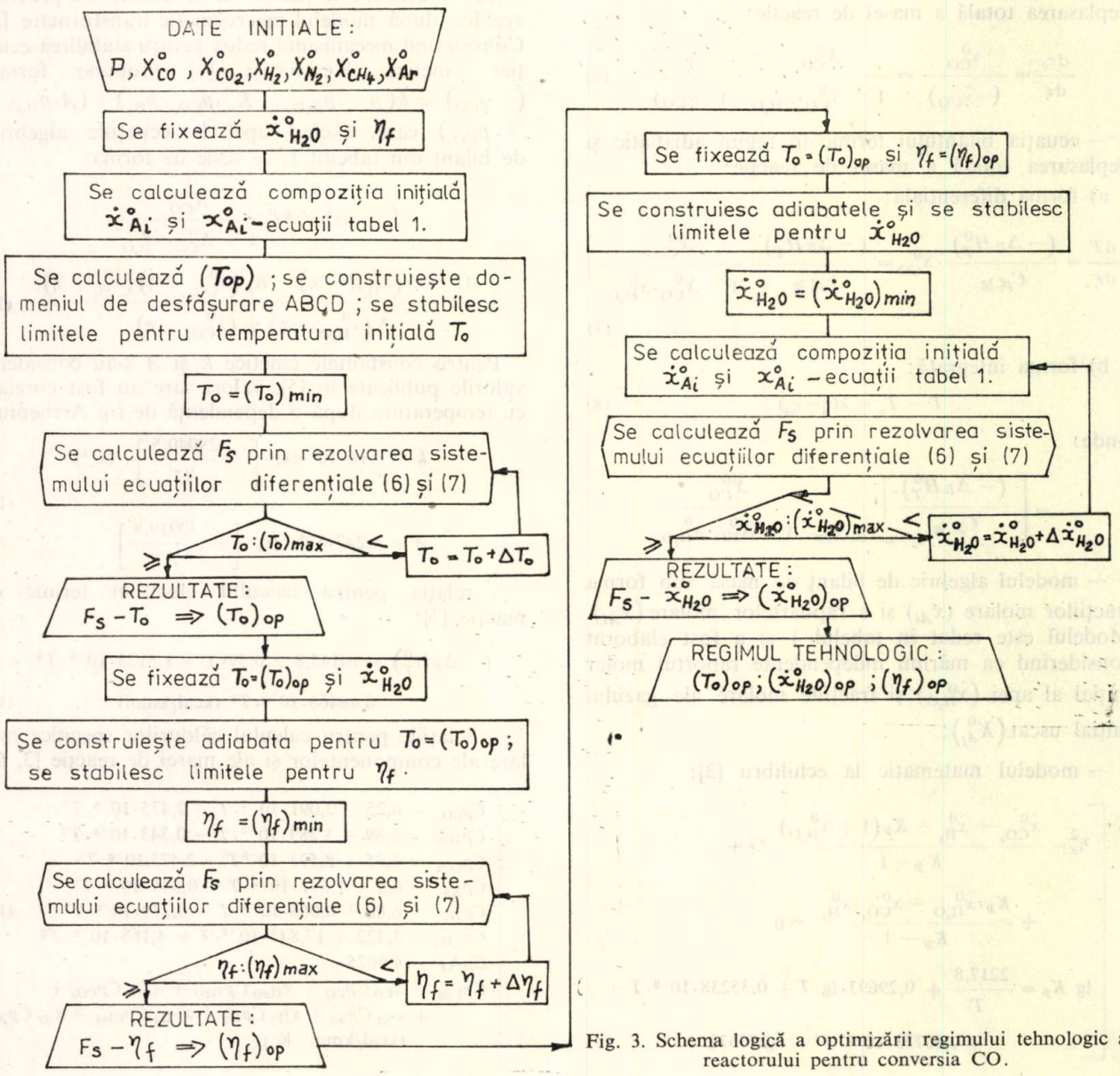


Fig. 3. Schema logică a optimizării regimului tehnologic al reactorului pentru conversia CO.

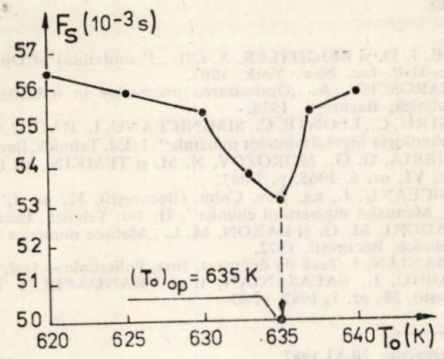


Fig. 4. Dependenţa funcţiei-scop de temperatura iniţială.

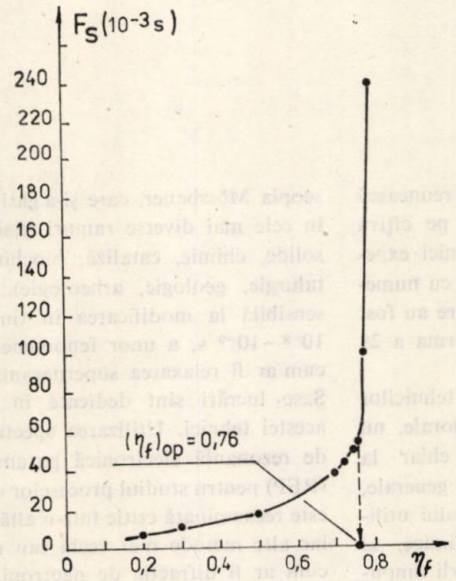


Fig. 5. Dependenţa funcţiei-scop de gradul de transformare.

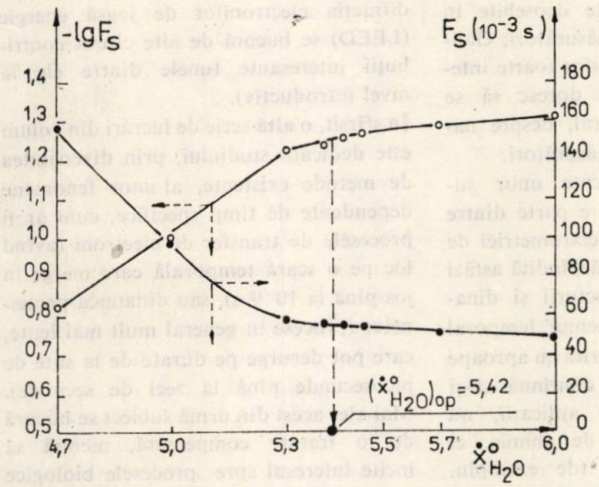


Fig. 6. Dependenţa funcţiei-scop de raportul molar iniţial al apei.

tele de variaţie a raportului molar iniţial al apei s-a obţinut intervalul:

$$[(\dot{x}^0_{H_2O})_{min} = 4,7; \quad (\dot{x}^0_{H_2O})_{max} = 6,0]$$

Din figura 6 se constată că în intervalul $\dot{x}^0_{H_2O} = 5,3 - 5,7$ funcţia-scop prezintă o scădere mai mică decît pentru $\dot{x}^0_{H_2O} < 5,3$. Valoarea optimă a raportului molar iniţial al apei rezultă de:

$$(\dot{x}^0_{H_2O})_{op} = 5,42$$

ceea ce conduce pentru gazele umede la un conţinut în monoxid de carbon de 7,234%.

4. Concluzii

S-a elaborat algoritmul aplicării metodelor numerice directe la optimizarea regimului tehnologic al reactoarelor adiabatice cu un singur strat.

Datorită dificultăţilor de apreciere a criteriului de convergenţă pentru variabilele grad de transformare şi compoziţie iniţială, dintre metodele numerice directe s-a optat pentru metoda enumerării univariante pas cu pas.

Aplicarea algoritmului stabilit s-a făcut pentru reactorul de conversie a monoxidului de carbon pe catalizator de înaltă temperatură.

Compararea regimului tehnologic obţinut folosind algoritmul propus cu regimul tehnologic al reactorului industrial (tabelul 2) indică o bună concordanţă, ceea ce permite să se considere corect algoritmul elaborat.

Tabelul 2

REGIMUL TEHNOLOGIC CALCULAT ŞI FOLOSIT ÎN EXPLOATARE.

REGIMUL TEHNOLOGIC	$\dot{x}^0_{H_2O}$	η_f	$T_0(K)$
conform algoritmului	5,42	0,76	635
reactor industrial	5,4293	0,752	633

Notaţii

$X^0_{A_i}$; X_{A_i} — compoziţia iniţială şi la un moment dat a gazului uscat în fracţii molare;

$x^0_{A_i}$; x_{A_i} — compoziţia iniţială şi la un moment dat a gazului umed în fracţii molare;

$\dot{x}^0_{A_i}$; $\dot{x}_{A_i}$ — compoziţia iniţială şi la un moment dat a gazului umed în rapoarte molare;

η — gradul de transformare a monoxidului de carbon;

η_f — gradul final de transformare a monoxidului de carbon;

η_e — gradul de transformare la echilibru a monoxidului de carbon;

T, t — temperatura, K, respectiv, °C;

T_0 — temperatura de intrare în strat, K;

(T_e) — curba temperaturilor de echilibru;

(T_{op}) — curba temperaturilor optime;

(T_m), (T_M) — temperaturile minimă, respectiv maximă, de funcţionare a catalizatorului;

k_p — constanta de echilibru;

k — constanta vitezei de reacţie, s^{-1};

A — constantă adimensională în ecuaţia cinetică;

$(-\bar{r}_{A_i})$ — viteza procesului catalitic, s^{-1};

$(-r_{G,A_i})$ — viteza procesului catalitic, kmol/kg cat.s;

C_{pAi}, $C_p[\ ]_g$ — căldura specifică molară a componentelor şi a masei de reacţie, kcal/kmol.K;
$(-\Delta_R H^0_T)$ — efectul termic de reacţie, kcal/kmol;
ρ_a — densitatea aparentă a catalizatorului, kg/m³;
Vm — volumul molar, m³/kmol;
τ_C — timpul de contact, s;
F_S — funcţia-scop;
ε_{ST} — porozitatea stratului de catalizator;
λ — panta adiabatei regimului termic în strat, K;
R — constanta gazelor perfecte, R = 1,985 kcal/kmol.K;
η_m, T_m — valorile medii ale gradului de transformare şi temperaturii, numai în relaţia pentru λ.

Bibliografie

1. WILDE, J. D. şi BEIGHTLER, S. CH. ,,Foundations of Optimization", Prentice-Hall, Inc. New. York, 1967.
2. WOINAROSCHY, A. ,,Optimizarea proceselor în industria chimică", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1978.
3. CALISTRU, C., LEONTE, C., SIMINICEANU, I., HAGIU, C. şi POPA, O. ,,Tehnologia îngrăşămintelor minerale", 1, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1984.
4. SHCHIBRIA, G. G., MOROZOV, N. M. şi TEMKIN, M. I. Kinetika i Kataliz, VI, nr. 6, 1965, p. 1 067.
5. SIMINICEANU, I., ş.a. Rev. Chim. (Bucureşti), 32, nr. 1, 1981, p. 41
6. * * * ,,Manualul inginerului chimist", II, Ed. Tehnică, Bucureşti 1952.
7. SALVADORI, M. G. şi BARON, M. L. ,,Metode numerice în tehnică", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1972.
8. BALASANIAN, I. Teză de doctorat, Inst. Politehnic — Iaşi, 1981.
9. GRIGORIU, I., BALASANIAN, I. şi TRANDAFIR, I. Rev. Chim. (Bucureşti), 38, nr. 1, 1987, p. 45.

Intrat în redacţie: 20.XI.1987

recenzii

* * * The Time Domain in Surface and Structural Dynamics. **Domeniul temporal în dinamica structurală şi a suprafeţei.** Editori: G. J. Long şi F. Grandjean. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht-Boston-London, 1988, 590 pag.

Studiul proprietăţilor dinamice ale compuşilor chimici se întreprinde astăzi cu ajutorul unei mari diversităţi de metode experimentale, în cea mai mare parte spectroscopice şi difractometrice, care se deosebesc într-atît între ele încît cu greu ar putea fi incluse într-o singură clasă. Cu toate acestea, ele au comun faptul că, în toate, procesul de măsurare — inerent oricărei metode ştiinţifice experimentale — are loc în domeniul temporal. Interacţiunea dintre particulele materiale sau dintre radiaţie şi particule, care stă la baza diverselor procese fizice şi chimice, are loc, în multe cazuri, pe durate extrem de mici, între 10^{-19}—10^{-16} s, iar timpul de viaţă al stărilor excitate ale atomilor şi moleculelor poate varia între limite foarte largi, între 10^{-14} şi mai mult de 10 s, în funcţie de natura speciilor excitate implicate şi de condiţiile în care se găsesc ele. Alte numeroase procese fizico-chimice au loc pe parcursul unor durate mult mai îndelungate, uneori pînă la cîteva zile, săptămîni sau chiar ani. Ca atare, măsurarea în timp a unor procese fizico-chimice trebuie să se facă pe o scară a timpului care cuprinde mai mult de 20 de ordine de mărime, de la femtosecunde la secunde şi, în unele cazuri, la zile sau ani. Ca atare, metodele de investigaţie elaborate pînă în prezent pentru explorarea în întregime a acestei scări a timpului sînt foarte variate şi foarte diferite, ca principiu şi aplicare. Institutul pentru Studii Avansate al NATO a considerat necesar să reunească în 1987, la Toscana (Italia), pe cîţiva dintre specialiştii în aceste tehnici experimentale. Colocviul s-a soldat cu numeroase comunicări şi discuţii, care au fost reunite în acest volum, sub forma a 29 de capitole.

Dată fiind varietatea mare a tehnicilor implicate în măsurătorile temporale, nu este inoportună includerea, chiar la începutul cărţii, a trei studii generale, dedicate, primul, scărilor timpului utilizate în măsurătorile fizico-chimice, al doilea — unei istorii a măsurării timpului pe întreaga sa scară, de la nanosecunde la miliarde de ani (în cazul măsurătorilor astronomice) şi, al treilea — unui om de ştiinţă cu merite deosebite în iniţierea unor astfel de măsurători, Galileo Galilei. Contribuţiile sînt foarte interesante pentru cei care doresc să se informeze, la nivel general, despre natura sau istoria acestor măsurători.

Celelalte studii sînt dedicate unor subiecte mai specifice. O mare parte dintre lucrări sînt consacrate spectrometriei de RMN, o metodă atît de răspîndită astăzi pentru determinarea structurii şi dinamicii moleculare în domeniul temporal 10^{-9}—10^{-6} s; deşi descoperită cu aproape 40 de ani în urmă, ea continuă să-şi găsească tot mai multe aplicaţii, nu numai în laboratoarele de chimie, ci chiar şi în cele clinice (de exemplu, pentru tomografie). Această metodă oferă informaţii asupra reorientării intra- şi intermoleculare, reorientării atomice în nodurile reţelelor cristaline, dinamicii spinului şi transferului magnetizării, mecanismului reacţiilor chimice etc. O altă tehnică cu vechime mare (1957) şi cu variate aplicaţii practice este spectroscopia Mössbauer, care şi-a găsit utilizări în cele mai diverse ramuri (fizica stării solide, chimie, cataliză, biochimie, metalurgie, geologie, arheologie). Ea este sensibilă la modificarea în timp, între 10^{-8}—10^{-9} s, a unor fenomene variate, cum ar fi relaxarea superparamagnetică. Şase lucrări sînt dedicate în culegere acestei tehnici. Utilizarea spectrometriei de rezonanţă electronică paramagnetică (REP) pentru studiul proceselor dinamice este reexaminată critic într-o altă lucrare, iar alte metode mai vechi sau mai noi, cum ar fi difracţia de neutroni (cvasielastică şi cu ecou de spin, care poate acoperi domeniul 10^{-14}—10^{-6} s), relaxarea spinului muonic (10^{-11}—10^{-9} s) sau difracţia electronilor de joasă energie (LEED) se bucură de alte cîteva contribuţii interesante (unele dintre ele la nivel introductiv).

În sfîrşit, o altă serie de lucrări din volum este dedicată studiului, prin diversitatea de metode existente, al unor fenomene dependente de timp specifice, cum ar fi procesele de transfer de electroni (avînd loc pe o scară temporală care merge în jos pînă la 10^{-12} s), sau dinamica proteinelor (procese în general mult mai lente, care pot decurge pe durate de la sute de picosecunde pînă la zeci de secunde). Mai ales acest din urmă subiect se bucură de o tratare competentă, menită să incite interesul spre procesele biologice şi spre metodele moderne de studiu al acestora.

Volumul oferă o sursă bogată de informaţii, la nivel introductiv şi avansat, pentru toţi cei interesaţi în tehnicile de măsurare a proceselor şi fenomenelor variabile în timp.

A. BUTUCELEA

CĂLIN ANGHEL
VIOLETA ANGHEL

Productivitatea centrifugelor. Indice de productivitate

C.Z.: 66.067.53

Se analizează posibilităţile de determinare a productivităţii, respectiv, a indicelui de productivitate pentru diverse tipuri de centrifuge. Pentru a obţine expresii cît mai apropiate de situaţiile reale, se propune determinarea acestui indice de capacitate Σ pornind de la caracterul vectorial al parametrilor Z,S, înglobaţi în indicele de productivitate. De asemenea, se propune corectarea ulterioară a expresiilor pentru indicele de capacitate cu grupări de factori de proces, care să înglobeze particularităţile de circulaţie a fazelor specifice fiecărui tip de centrifugă.

The paper analyses the possibility of determining the productivity, that is the productivity index for several types of centrifuges. In order to obtain expressions most similar to the real values, the paper proposes the determination of the Σ index starting from the vectorial character of the Z, S parameters, included in the productivity index. It is also necessary to correct the expression for the capacity index with groups of process factors, which include the characteristics of the phase flows typical for each kind of centrifuge.

Анализируются возможности определения производительности или показателя производительности для различных типов центрифуг. Для получения выражений как можно более близких к реальным ситуациям, предлагается определение этого показателя производительности Σ исходя из векторного характера параметров Z, S, входящих в показатель произвобимельности. Предлагается также последующее исправление выражений для показателя производительности при помощи группировок факторов процесса, которые включают особенности циркуляци фаз, специфические для каждого типа центрифуг.

Productivitatea centrifugei, sau capacitatea efectivă de prelucrare a acesteia, în condiţiile cînd cerinţele faţă de produsele de centrifugat au fost precizate, este unul din parametrii cu pondere în alegerea maşinii potrivite cerinţelor producţiei industriale. Simbolizată prin Q, determinarea ei teoretică porneşte, în marea majoritate a situaţiilor [4—7], de la modelul fizic specific de circulaţie a fazelor. După cum se poate constata din numeroase semnalări bibliografice, între valorile teoretice ale productivităţii centrifugei şi cele practice, experimentale, există întotdeauna diferenţe, care se încadrează între 15—400%. [5—8]. De obicei, aceste diferenţe se datoresc ipotezelor simplificatoare sau limitelor modelului teoretic de studiu. Pentru utilizarea în bune condiţii a relaţiilor teoretice ale productivităţii, se consemnează ca modalitate generală corectarea acestor expresii teoretice prin factori de trecere sau de corecţie K_T, factori determinaţi experimental pe centrifuge similare de laborator, care să înglobeze condiţiile specifice de proces — factori de formă, factori de turbulenţă, factori de concentraţie etc. ($K_T = \prod_1^n K_{Ti}$).

Ponderea acestei corecţii poate scădea simţitor printr-o determinare cît mai riguroasă a indicelui de productivitate Σ al centrifugei. Expresia teoretică generalizată pentru capacitatea efectivă de prelucrare a centrifugelor, ca un consens general [2, 4, 6, 7], este redată prin expresiile:

$$Q = w_0 \Sigma \text{ — pentru centrifuge de sedimentare} \quad (1)$$

$$Q = F \Sigma \text{ — pentru centrifuge de filtrare} \quad (2)$$

unde:

w_0 este viteza de sedimentare în cîmp gravitaţional;

$F = 3\,600\, k_F \gamma$ — factor de filtrare.

În contextul prezentat, indicele de productivitate sau factorul de capacitate devine una din caracteristicele importante ale centrifugelor. El se utilizează pentru a compara performanţele şi posibilităţile centrifugelor de construcţie similară, dar de productivităţi diferite, la modelarea proceselor de separare în centrifuge. De obicei, acest indice de productivi-

Ing. CĂLIN ANGHEL, Institutul Politehnic, Cluj-Napoca. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Ing. VIOLETA ANGHEL, Întreprinderea de Produse Cosmetice „Farmec" — Cluj-Napoca.

tate a centrifugei este determinat teoretic pornind de la modelul de circulaţie a fazelor [4, 6, 7].

În această lucrare, dezvoltînd orientarea specificată în [2] pe baza interpretării fizice a indicelui de productivitate, se determină expresiile acestui indice pentru variantele constructive cele mai uzuale, de centrifuge. Acest mod de rezolvare a problemei are implicaţii favorabile, atît pentru determinarea unor expresii teoretice ale indicelui de productivitate cît mai apropiate de realitate, cît şi pentru exprimarea stărilor de încărcare a elementelor constructive în calculele de dimensionare mecanică. Fără a lua în considerare regimul hidrodinamic de separare, intensitatea turbulenţei, traiectoriile mişcării particulelor, distribuţia de viteze etc., se poate preciza că sensul fizic al indicelui de productivitate Σ se poate reduce la semnificaţia ariei suprafeţei active, el înglobînd parametrii fizici şi de operare ai centrifugei.

Sub formă generalizată, independent de scopul operaţiei de centrifugare, se poate exprima relaţia mediată [2] pentru indicele de productivitate:

$$\Sigma = Z_m S_m \tag{3}$$

unde:

$Z_m = R\omega^2/g$ este factorul mediu de separare;

S_m — suprafaţa medie de separare.

Întrucît, de obicei, direcţia forţelor centrifuge, deci şi a factorului de separare, nu coincide cu direcţia normalei la suprafaţa de separare, acceptarea relaţiei mediate (3) ca relaţie uzuală de calcul poate introduce, în multe situaţii, erori relativ mari. De aceea, se va considera un caracter vectorial pentru parametrii fizici şi de operare înglobaţi în indicele de productivitate; fie cei doi vectori $\overline{Z}$-vectorul adimensional al factorului de separare şi $\overline{S}$-vectorul variabil, orientat, al suprafeţei de separare. Pentru un element de suprafaţă orientată dS, din suprafaţa de separare a centrifugei, avînd vectorul de poziţie $\bar{\rho}$ (fig. 1) se va considera un indice elementar de productivitate, sub formă diferenţială:

$$d\,\Sigma = \overline{Z} \cdot d\overline{S} \tag{4}$$

sau:

$$d\,\Sigma = (\overline{Z} \cdot \overline{N}) \cdot dS \tag{5}$$

unde:

N este vectorul normalei principale la elementul de suprafaţă.

Pentru întreaga suprafaţă de separare a centrifugei, S, indicele de productivitate se poate scrie sub formă integrală:

$$\Sigma = \iint\limits_{(s)} d\,\Sigma = \iint\limits_{(s)} \overline{Z} \cdot d\overline{S} = \iint\limits_{(s)} Z \cdot dS \cdot \cos\,(\overline{Z}, \overline{N}) \tag{6}$$

formă care se poate considera că reprezintă fluxul vectorului $\overline{Z}$ prin suprafaţa de separare S. Considerînd triedul de referinţă $(oxyz)$, cu axa Oz — axă de rotaţie OO', expresia (6) în coordonate cilindrice r, θ, z, devine:

$$\Sigma = \iint\limits_{(s)} Z \cdot r \cdot d\theta \cdot dz \tag{7}$$

Înlocuind în relaţiile (6) şi (7) expresia pentru factorul de separare, $Z = r_* \omega^2/g$, se obţine:

$$\Sigma = \frac{\omega^2}{g} \iint\limits_{(s)} r_* \cdot dS \cdot \cos\beta \tag{8}$$

$$\Sigma = \frac{\omega^2}{g} \iint\limits_{(s)} r_* \cdot d\theta \cdot dz \tag{9}$$

La marea majoritate a centrifugelor, suprafaţa de separare este limitată întotdeauna de unul sau două plane (suprafeţe) normale la axa de rotaţie. Din acest considerent, prelucrarea relaţiilor (6), (8) sau (9) pentru a obţine expresii particulare ale indicelui de productivitate Σ, se poate realiza prin mai multe variante.

Într-o primă variantă, considerînd suprafaţa de separare a centrifugei ca un înveliş închis, conform precizărilor anterioare, apelînd la teorema Gauss — Ostrogradski, conform căreia fluxul vectorului printr-o suprafaţă închisă este egal cu integrala pe volum din divergenţa rotorului, se poate exprima:

$$\Sigma = \Phi\, \overline{Z} \cdot d\overline{S} = \iiint\limits_{(v)} \mathrm{div}\, \overline{Z} \cdot dV_s \tag{10}$$

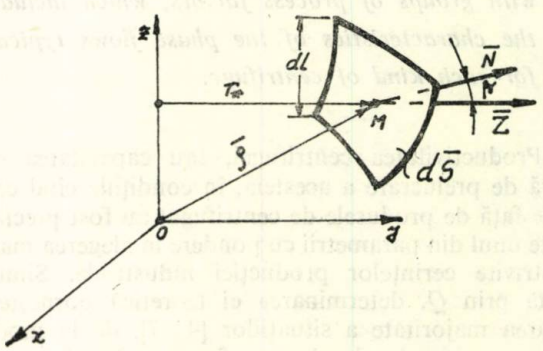


Fig. 1. Element de suprafaţă orientată.

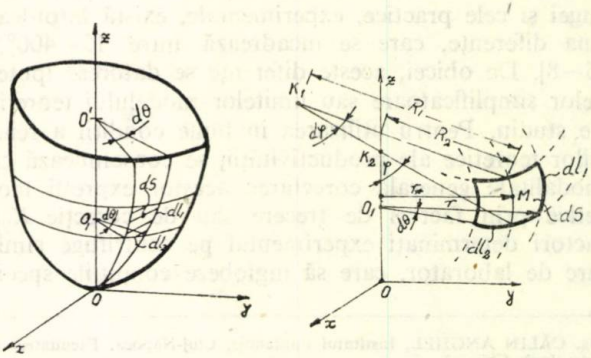


Fig. 2. Elemente geometrice specifice unui înveliş de revoluţie.

care, prelucrată conform [3], duce la relația:

$$\Sigma = \frac{2\omega^2}{g} \cdot V_s \qquad (11)$$

unde V_s reprezintă expresia volumului delimitat de suprafața de separare și suprafețele sau planele de închidere, normale la axa de rotație. Prin exprimarea volumului V_s în diferite cazuri de importanță practică, se vor obține expresiile specifice pentru indicele de productivitate Σ [3].

În altă variantă de prelucrare, se propune ca, pornind de la expresiile (6) sau (8) și apelînd la elemente din teoria învelișurilor [1] să se determine relațiile pentru indicele de productivitate corespunzător celor mai frecvente cazuri practice. Conform [1], se pot preciza elementele dimensionale pentru elementul de înveliș:

$dl_1 = R_1\ dp;\ dl_2 = r_* d\theta = R_2 \sin \rho \cdot d\theta;$ respectiv, $dS = dl_1\ dl_2 = R_1 R_2 \sin \rho \cdot d\rho \cdot d\theta.$

Suprafață de separare — înveliș cilindric de rotație (fig. 3. a)

În această situație, se mențin particularizările:

$$R_1 = \infty;\ R_2 = R = r_* = \text{constant};\quad \rho = \Pi/2;$$

$$\theta \in [0,2\Pi];\ \beta = 0$$

rezultă, $dl_1 = dz;\ dl_2 = r_* \cdot d\theta \qquad (12)$

Înlocuind în relația (6), se obține:

$$\Sigma = \frac{\omega_2}{g} \int_0^H \int_0^{2\pi} r_*^2 dz \cdot d\theta \qquad (13)$$

Efectuînd integrala, se obține:

$$\Sigma = \frac{2\pi\omega^2}{g} \cdot R^2 \cdot H \qquad (14)$$

Pentru o centrifugă cu un rotor cu n camere cilindrice, se obține:

$$\Sigma = \frac{2 \cdot \pi \cdot \omega^2}{g} \cdot H \cdot \sum_1^n R_i^2 \qquad (15)$$

Suprafață de separare — înveliș sferic de revoluție (fig. 3. b)

În acest caz, rezultă particularizările: $R_1 = R_2 = R;$

$$\rho \in [0,2];\ \theta \in [0,2\pi];\ \widehat{\beta} = \widehat{90 - \rho};\ r_* = R \sin \rho$$

Deci, elementul de suprafață este caracterizat prin: $dl_1 = R \cdot d\rho;\ dl_2 = R \sin \rho \cdot d\theta;\ \cos \beta = \sin \rho.$ Relația (6), după efectuarea înlocuirilor, ia forma:

$$\Sigma = \frac{\omega^2}{g} \cdot \int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} R^3 \cdot \sin^3 \rho \cdot d\rho \cdot d\theta \qquad (16)$$

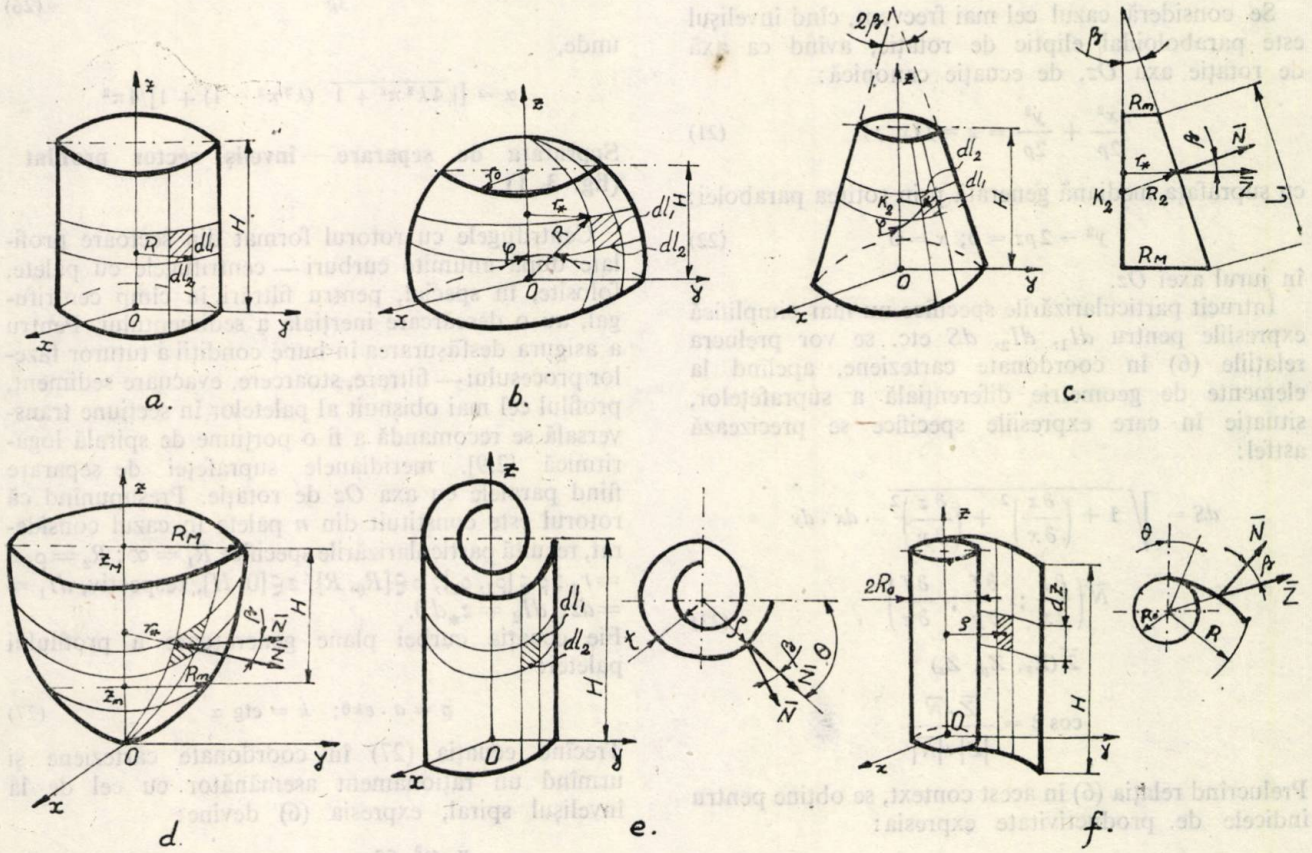


Fig. 3. Caracteristicile geometrice specifice învelișurilor de revoluție particulare:
a — înveliș cilindric; *b* — înveliș sferic; *c* — înveliș conic; *d* — înveliș paraboloidal eilptic; *e* — înveliș spiral; *f* — înveliș sector profilat-paletă.

Efectuînd integrala, se obţine:

$$\Sigma = \frac{4\pi\omega^2}{3g} \cdot R^3 \qquad (17)$$

În realitate, suprafaţa de separare este limitată la o zonă sferică, condiţie precizată matematic prin dependenţele $z \in [H,0]$ cînd $\rho \in [0,\pi/2]$ şi $z = R \cdot \cos \rho$, deci prelucrînd relaţia (6), respectiv, (16) în aceste condiţii, se va obţine:

$$\Sigma = \frac{2\pi\omega^2}{g}\left(R^2 \cdot H - \frac{H^2}{3}\right) \qquad (18)$$

Suprafaţă de separaţie — înveliş conic de rotaţie (fig. 3. c)

Particularizările specifice acestui tip de înveliş sînt $R_1 = \infty$; $\theta \in [0,2\pi]$; $\rho = \pi/2 - \beta$; $r = r_*$; $l_1 = (R_M - R_m)/\sin\beta$; respectiv, $dl_1 = dr_*/\sin\beta$; $dl_2 = r_* d\theta$.
După efectuarea înlocuirilor, relaţia (6) devine:

$$\Sigma = \frac{\omega^2}{g}\int_{Rm}^{R_M}\int_{0}^{2\pi} r_*^2 \cdot \operatorname{ctg}\beta \cdot dr_* \cdot d\theta \qquad (19)$$

După integrare, se obţine relaţia:

$$\Sigma = \frac{2\pi\omega^2}{3g} \cdot \frac{1}{tg\,\beta} \cdot (R_M^3 - R_m^3) \qquad (20)$$

Suprafaţa de separare — înveliş paraboloidal de rotaţie (fig. 3. d)

Se consideră cazul cel mai frecvent, cînd învelişul este paraboloidal eliptic de rotaţie, avînd ca axă de rotaţie axa Oz, de ecuaţie canonică:

$$\frac{x^2}{2p} + \frac{y^2}{2p} = z = f(x, y) \qquad (21)$$

cu suprafaţa mediană generată prin rotirea parabolei:

$$y^2 - 2pz = 0;\ x = 0 \qquad (22)$$

în jurul axei Oz.
Întrucît particularizările specifice nu mai simplifică expresiile pentru dl_1, dl_2, dS etc. se vor prelucra relaţiile (6) în coordonate carteziene, apelînd la elemente de geometrie diferenţială a suprafeţelor, situaţie în care expresiile specifice se precizează astfel:

$$dS = \sqrt{1 + \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)^2} \cdot dx \cdot dy$$

$$\overline{N}\left(\frac{\partial f}{\partial x};\ \frac{\partial f}{\partial y};\ \frac{\partial f}{\partial z}\right) \qquad (23)$$

$$\overline{Z}(Z_x, Z_y, Z_z)$$

$$\cos\beta = \frac{\overline{Z} \cdot \overline{N}}{|\overline{Z}| \cdot |\overline{N}|}$$

Prelucrînd relaţia (6) în acest context, se obţine pentru indicele de productivitate expresia:

$$\Sigma = \frac{\pi\omega^2}{g}\left(R_M^2 + R_m^2\right) H \qquad (24)$$

unde, $H = z_M - z_m$, respectiv, Z_x, Z_y, Z_z, proiecţiile vectorului $\overline{Z}$ pe axele de coordonate.

Notă:
Utilizînd expresia generală pentru elementul de suprafaţă $dS = R_1 \cdot R_2\, d\rho \sin\rho \cdot d\theta$ şi explicitînd produsul $R_1 \cdot R_2 = R$ din relaţia lui Gauss pentru curbura totală a suprafeţei, deşi prin calcule mai complexe, se va obţine expresia:

$$\Sigma = \frac{\omega^2}{p^2 g}\iint_{(s)} r_* \sqrt{p^2 + x^2 + y^2} \cdot \sqrt{x^2 + y^2} \cdot \sin\rho \cdot d\rho \cdot d\theta \qquad (25)$$

care, prelucrată în coordonate sferice, va duce, în final, la o expresie identică cu (24).

Suprafaţa de separare — înveliş spiral (fig. 3. e)

Se consideră suprafaţa de separare avînd drept curbă directoare spirala lui Arhimede de ecuaţie $\rho = t\,\theta/2\pi$; particularizările specifice acestui înveliş devin: $R_1 = \infty$; $R_2 = R = \rho = r_*$; $\theta \in [0,2k\pi]$; $z \in [0,H]$, respectiv, $dl_1 = dz$; $dl_2 = r_* d\theta$ (k = numărul de spire ale învelişului).
Se precizează, din punct de vedere tehnologic, învelişul spiral cu acest profil, avînd pasul t = constant, este cel mai realizabil.
Trecînd ecuaţia curbei directoare respectiv a învelişului în coordonate carteziene şi urmînd aceeaşi metodologie ca şi la învelişul paraboloidal de rotaţie, se obţine, pentru indicele de productivitate, expresia:

$$\Sigma = \frac{2\omega^2}{3g} \cdot t^2 \cdot H \cdot \alpha \qquad (26)$$

unde,

$$\alpha = [\sqrt{4k^2\pi^2 + 1}\ (k^2\pi^2 - 1) + 1]/4\pi^2$$

Suprafaţa de separare — înveliş sector profilat (fig. 3. f)

Centrifugele cu rotorul format din sectoare profilate după anumite curburi — centrifugele cu palete, folosite, în special, pentru filtrări în cîmp centrifugal, au o descărcare inerţială a sedimentului. Pentru a asigura desfăşurarea în bune condiţii a tuturor fazelor procesului — filtrare, stoarcere, evacuare sediment, profilul cel mai obişnuit al paletelor în secţiune transversală se recomandă a fi o porţiune de spirală logaritmică [2,9], meridianele suprafeţei de separare fiind paralele cu axa Oz de rotaţie. Presupunînd că rotorul este constituit din n palete în cazul considerat, rezultă particularizările specifice $R_1 = \infty$; $R_2 = \rho = r_*$; $\rho \in [\rho_1, \rho_2]$; $\rho \in [R_0, R]$; $z \in [0, H]$, respectiv, $dl_1 = dz$; $dl_2 = z_* d\theta$.
Fie ecuaţia curbei plane generatoare a profilului paletei:

$$\rho = a \cdot e^{k\theta};\quad k = \operatorname{ctg}\alpha \qquad (27)$$

Trecînd ecuaţia (27) în coordonate carteziene şi urmînd un raţionament asemănător cu cel de la învelişul spiral, expresia (6) devine:

$$\Sigma = \frac{n \cdot \omega^2}{g}\iint_{(s)} \cdot \rho^2 \cdot dz \cdot d\theta \cdot \cos(\overline{Z}, \overline{N}) \qquad (28)$$

Tabelul 1

Tipul centrifugei sau al suprafeței de separare	Indice de productivitate	
	calculat	din literatură
Centrifugă cu rotor cilindric	$\frac{2\pi\cdot\omega^2}{g} R^2\cdot H$	$\frac{2\pi\cdot\omega^2}{g} R^2\cdot H$
Centrifugă cu rotor sector sferic	$\frac{2\pi\cdot\omega^2}{g}\left(R^2\cdot H-\frac{H^3}{3}\right)$	$\frac{2\pi\cdot\omega^2}{6g} H\left(3R^2+3r_0^2+H^2\right)$
Centrifugă cu rotor conic	$\frac{2\pi\cdot\omega^2}{3g}\cdot\frac{1}{\operatorname{tg}\beta}\left(R_M^3-R_m^3\right)$	$\frac{2}{3g}\cdot\frac{\beta}{\operatorname{tg}\beta}\cdot\left(R_M^3-R_m^3\right)$
Centrifugă cu rotor paraboloidal	$\frac{\pi\cdot\omega^2}{g}\left(R_M^2+R_m^2\right)\cdot H$	$\frac{\pi\cdot\omega^2}{g}\left(R_M^2+R_m^2\right)\cdot H$
Centrifugă cu rotor spiral	$\frac{2\omega^2}{3g}\cdot\alpha\cdot t^2\cdot H$	$\frac{2\pi\cdot\omega^2}{3g}\cdot k^2\cdot t^2\cdot H$
Centrifugă cu rotor cu palete	$\frac{n\omega^2\cdot a}{2kg\sqrt{1+k^2}}\left(R^2-R_0^2\right)\cdot H$	$\frac{n\omega^2}{2ga}\left(R^2-R_0^2\right)\cdot H$

După prelucrarea și integrarea relației (28), se obține pentru indicele de productivitate expresia:

$$\Sigma=\frac{n\omega^2\cdot a}{2k\cdot g\cdot\sqrt{1+k^2}}\cdot H\left(R^2-R_0^2\right) \qquad (29)$$

Concluzii

Centralizînd rezultatele obținute în tabelul 1, se observă că expresiile determinate teoretic pentru indicele de productivitate a centrifugei sînt foarte apropiate sau identice cu cele prezente în literatură [2—5,9].

Relațiile prezentate sînt, de fapt, expresii maximale pentru indicele de productivitate, deci duc la valori maxime pentru productivitatea centrifugelor, situate deasupra celor determinate experimental. Prin analiza modelului fizic de circulație a fazelor supuse centrifugării, model specific fiecărui tip de centrifugă, se vor obține expresii apropiate de realitate pentru productivitatea Q a centrifugei. Indiferent de tipul centrifugei, se va putea deduce că, în expresia productivității centrifugei, Q, se poate pune în evidență gruparea indicelui de productivitate Σ, determinată în modul prezentat, corectată printr-un factor de proces $F_p=f(K_t)$, astfel ca să existe o corelație de tip $Q=F_p\cdot\omega_0\cdot\Sigma$, cu valori apropiate de situațiile reale.

Notații

R — raza curentă pe contur;
R_1 — prima rază principală de curbură a suprafeței;
R_2 — a doua rază principală de curbură a suprafeței;
r_* — raza curentă a punctului material;
ω — viteza unghiulară;
g — accelerația gravitațională;
p — parametrul suprafeței;
t — pasul spiralei lui Arhimede.

Bibliografie

1. JINESCU, V. V.; „Calculul și construcția utilajului chimic, petrochimic și de rafinării", Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1983, I p. 58.
2. ILIN, M. I., Piscev. tehnolog., nr. 1, 1974, p. 104.
3. SOKOLOV, V. I., și SOKOLOV, N. V., Zhur. priklad. Khim., LIII, nr. 10, 1980, p. 2266.
4. JINESCU, G., „Procese hidrodinamice și utilaje specifice în industria chimică", Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1983, p. 362.
5. SOKOLOV, V. I., GORBUNOVA, V. V., RUSAKOVA, A. A., Himiceskoe i nefteanoe mașinostroenie, nr. 1, 1975, p. 14.
6. NEMETH, J. și HORANYI, R., Chem. Techn., 24, nr. 9, 1972, p. 536.
7. MULLER, H. W., SCHAFFER, J. și CONRAD, S., Chem. Techn., 32, nr. 2, 1980, p. 76.
8. KOBRINSKI, I. A., și MALINOWSKAJA, T. A., Chem. Techn., 24, nr. 11, 1972, p. 689.
9. DANILOV, S. V., și ILIN, M., Himiceskoe i nefteanoe mașinostroenie, nr. 3, 1978, p. 24.

Intrat în redacție: 20.XI.1987

ELENA MARIA PICĂ

Compararea curenţilor de etalonare în mediu gazos şi lichid, a senzorilor amperometrici pentru oxigen, cu membrană

C.Z.: 543.257

Se prezintă comparativ, prin metoda statistică, curenţii de etalonare în mediu gazos şi lichid, a senzorilor amperometrici pentru oxigen, cu membrană, de producţie indigenă. Curenţii de etalonare s-au comparat şi prin raportul „aer/apă", pentru aceeaşi presiune de oxigen, raportul fiind în jur de 1:1.

The present paper compares, by means of the statistical method, the calibration currents in gaseous and liquid media, of home-made ammetric membrane sensors for the oxygen. The calibration currents have also been compared by the air/water ratio, at the same oxygen pressure the ratio being of about 1:1.

При помощи статистического метода представлены сравнительно калибровочные токи в газообразной и жидкой среде для мембранных амперометрических сенсоров кислорода, отечественного производства. Сравнение калибровочных токов проведено по соотношению « воздух/вода » при одном и том же давлении кислорода, причём это соотношение равно около 1 : 1

Senzorul amperometric pentru oxigen, cu membrană, de producţie indigenă a fost prezentat într-o lucrare anterioară [1]. Înainte de utilizare, senzorul necesită etalonare periodică, atît pentru gaze cît şi pentru lichide [2].

Curentul debitat de senzorul de oxigen, cu membrană, este proporţional cu presiunea oxigenului din mediul analizat, mediu care determină un strat hidrodinamic pe membrana electrodului. Pentru gaze şi lichide puternic agitate, curentul senzorului este mult mai mare decît pentru lichide staţionare, la aceeaşi presiune de oxigen [3]. Comparînd raportul curenţilor atunci cînd este vorba de raportul „aer/apă", pentru aceeaşi presiune de oxigen, este preferabil ca acesta să fie în jur de 1:1 [3]. În realitate, însă, raportul curenţilor diferă de acest raport [4, 5].

Lucrarea prezintă comparativ rezultatele obţinute în laborator, la etalonarea senzorilor de oxigen, cu membrană, de producţie indigenă, în mediu gazos şi lichid.

Partea experimentală

S-au etalonat zece senzori de oxigen, atît în mediu gazos, cît şi în mediu lichid.

Etalonările senzorilor pentru gaze s-au efectuat la concentraţii cunoscute de oxigen, în gaz inert purificat (gaz metan).

Etalonările pentru lichide s-au efectuat în amestecuri de aer şi gaz inert purificat, în concentraţii cunoscute de oxigen, barbotate în volum constant de apă distilată. În acest caz, curentul rezidual s-a determinat în soluţie de sulfit de sodiu 5%.

Chim. ELENA MARIA PICĂ, Institutul Politehnic, Cluj-Napoca. Facultatea de M că.

S-a lucrat pe 11 nivele de concentraţie, pentru fiecare nivel efectuîndu-se şase determinări. Din înregistrările la un polarograf Radelkis OH-102 a curbelor curent-timp [6, 7] s-a citit curentul maxim debitat de senzor. S-a lucrat în mediu termostatat, la 293K.

Rezultatele obţinute sînt prezentate în tabelele 1 şi 2.

Din datele prezentate, se observă că valorile de curent determinate cu senzorul în mediu gazos diferă foarte puţin de cele determinate în mediu lichid, fapt menţionat şi în literatura de specialitate [4, 5]. Raportul curenţilor pentru cele două medii este foarte apropiat de 1. În 90% din determinări, raportul $i_{aer}/i_{apă}$ are valori cuprinse între 1—1,01, iar restul de 10% între 1,01—1,04. S-a verificat statistic [8, 9] dacă media celor 110 valori experimentate ale rapoartelor $i_{aer}/i_{apă}$ diferă de 1. S-au găsit valorile: media $\overline{X} = 1{,}0064$, eroarea medie pătratică a mediei de selecţie $s_{\overline{X}} = 0{,}0041$, $t_{k=109,\ P=0{,}95} = 1{,}56 < t_{\text{tabelar}\ (1{,}99)}$. Rezultă că raportul $i_{aer}/i_{apă}$ nu diferă statistic de unitate.

Din datele tabelelor 1 şi 2, s-au calculat ecuaţiile dreptelor cele mai probabile pentru cei 10 senzori, precum şi abaterile standard (tabelele 3 şi 4).

Pentru a stabili dacă dreptele de etalonare determinate în mediu gazos diferă semnificativ de dreptele de etalonare determinate în mediu lichid, s-au comparat ordonatele la origine şi, respectiv, coeficienţii unghiulari pe baza testului t [8, 9].

Rezultatele obţinute au arătat că numai în cazul unui singur senzor (nr. 27) s-a obţinut o valoare „t" mai mare decît valoarea tabelară a lui $t_{k\ 9,\ P=0{,}95} = 2{,}306$.

Tabelul 1

CURENTUL MEDIU LA ETALONAREA ÎN MEDIU GAZOS, A SENZORILOR AMPEROMETRICI PENTRU OXIGEN; T = 293 K.

O_2, %	$i \cdot 10^6$, A pentru senzorul:									
	18	19	20	22	23	24	25	26	27	28
0	0,0010	0,0020	0,0040	0,0018	0,0010	0,0020	0,0030	0,0010	0,0020	0,0040
2,10	0,0099	0,0102	0,0182	0,01228	0,0121	0,0113	0,0131	0,0141	0,0322	0,0125
4,20	0,0181	0,0195	0,0361	0,02235	0,0206	0,0202	0,0236	0,0281	0,0602	0,0226
6,30	0,0264	0,0283	0,0531	0,0347	0,0313	0,0303	0,0360	0,0421	0,0903	0,0350
8,40	0,03605	0,0380	0,0709	0,04597	0,0414	0,0403	0,0474	0,0562	0,1212	0,0461
10,50	0,0450	0,0481	0,0889	0,0570	0,0515	0,0513	0,0594	0,0702	0,1515	0,0571
12,60	0,0553	0,0584	0,1092	0,0699	0,0634	0,0616	0,0727	0,0862	0,1850	0,0702
14,70	0,0631	0,0662	0,1249	0,0791	0,0725	0,0707	0,0826	0,0972	0,2149	0,0802
16,80	0,0722	0,0770	0,1434	0,09115	0,0829	0,0810	0,0948	0,1128	0,2437	0,0922
18,90	0,0814	0,0866	0,1612	0,1033	0,0935	0,0917	0,1070	0,1271	0,2734	0,1045
21,00	0,0908	0,0969	0,1810	0.1125	0,1039	0,1015	0,1202	0,1420	0,3019	0,1150

Tabelul 2

CURENTUL MEDIU LA ETALONAREA ÎN MEDIU LICHID A SENZORILOR AMPEROMETRICI PENTRU OXIGEN; T = 293 K.

O_2, %	$i \cdot 10^6$, A pentru senzorul:									
	18	19	20	22	23	24	25	26	27	28
0	0,0010	0,0020	0,0040	0,0020	0,0010	0,0030	0,0030	0,0010	0,0020	0,0040
2,10	0,0100	0,0101	0,0180	0,0120	0,0119	0,0109	0,0130	0,0138	0,0320	0,0124
4,20	0,0181	0,0193	0,0359	0,0221	0,0205	0,0201	0,0233	0,0279	0,0600	0,0225
6,30	0,0263	0,0281	0,0529	0,0340	0,0312	0,0300	0,0357	0,0419	0,0900	0,0348
8,40	0,0358	0,0379	0,0705	0,0451	0,0411	0,0399	0,0472	0,0560	0,1200	0,0460
10,50	0,0448	0,0479	0,0886	0,0560	0,0511	0,0509	0,0589	0,0699	0,1499	0,0570
12,60	0,0551	0,0583	0,1084	0,0690	0,0630	0,0610	0,0721	0,0859	0,1830	0,0700
14,70	0,0630	0,0661	0,1233	0,0788	0,0719	0,0700	0,0821	0,0969	0,2120	0,0800
16,80	0,0719	0,0768	0,1425	0,0901	0,0822	0,0800	0,0942	0,1122	0,2400	0,0919
18,90	0,0809	0,0860	0,1599	0,1017	0,0929	0,0918	0,1064	0,1254	0,2700	0,1034
21,00	0,0901	0,0959	0,1794	0,1120	0,1020	0,0997	0,1185	0,1404	0,2987	0,1140

Tabelul 3

ECUAȚIILE DREPTELOR CELE MAI PROBABILE ȘI ABATERILE STANDARD, LA ETALONAREA ÎN MEDIU GAZOS A SENZORILOR DE OXIGEN.

Senzor nr.	Ecuația dreptei celei mai probabile, $i \cdot 10^6$, A $i = (a \pm s_a \cdot t) + (b \pm s_b \cdot b) \cdot c\%$	$s_0 \cdot t \cdot 10^6$, A
18	$i = (0{,}39 \pm 0{,}92) + (4{,}29 \pm 0{,}07) \cdot c$	1,34
19	$i = (0{,}62 \pm 1{,}11) + (4{,}54 \pm 0{,}08) \cdot c$	1,59
20	$i = (0{,}95 \pm 2{,}16) + (8{,}44 \pm 0{,}17) \cdot c$	3,17
22	$i = (0{,}55 \pm 1{,}69) + (5{,}39 \pm 0{,}13 \cdot c$	2,47
23	$i = (0{,}76 \pm 1{,}31) + (4{,}90 \pm 0{,}10) \cdot c$	1,91
24	$i = (0{,}92 \pm 1{,}11) + (4{,}78 \pm 0{,}09) \cdot c$	1,63
25	$i = (0{,}12 \pm 1{,}33) + (5{,}60 \pm 0{,}10) \cdot c$	1,95
26	$i = (0{,}12 \pm 1{,}70) + (6{,}672 \pm 0{,}13) \cdot c$	2,49
27	$i = (0{,}65 \pm 4{,}72) + (14{,}11 \pm 0{,}36) \cdot c$	6,91
28	$i = (1{,}48 \pm 1{,}41) + (5{,}40 \pm 0{,}11) \cdot c$	2,06

Tabelul 4

ECUAȚIILE DREPTELOR CELE MAI PROBABILE ȘI ABATERILE STANDARD, LA ETALONAREA ÎN MEDIU LICHID A SENZORILOR DE OXIGEN.

Senzor nr.	Ecuația dreptei celei mai probabile, $i \cdot 10^6$, A $i = (a \pm s_a \cdot t) + (b \pm s_b \cdot t) \cdot c\%$	$s_0 \cdot t \cdot 10^6$, A
18	$i = (0{,}22 \pm 1{,}73) + (4{,}27 \pm 0{,}13) \cdot c$	0,25
19	$i = (0{,}10 \pm 0{,}90) + (4{,}55 \pm 0{,}07) \cdot c$	1,31
20	$i = (-0{,}59 \pm 1{,}57) + (8{,}50 \pm 0{,}12) \cdot c$	2,29
22	$i = (0{,}49 \pm 0{,}88) + (5{,}33 \pm 0{,}07) \cdot c$	1,29
23	$i = (0{,}66 \pm 1{,}09) + (4{,}85 \pm 0{,}08) \cdot c$	1,59
24	$i = (0{,}44 \pm 0{,}81) + (4{,}75 \pm 0{,}06) \cdot c$	1,18
25	$i = (0{,}38 \pm 1{,}00) + (5{,}60 \pm 0{,}08) \cdot c$	1,46
26	$i = (0{,}01 \pm 1{,}28) + (6{,}67 \pm 0{,}10) \cdot c$	1,88
27	$i = (0{,}91 \pm 2{,}13) + (14{,}25 \pm 0{,}16) \cdot c$	3,12
28	$i = (0{,}46 \pm 0{,}93) + (5{,}43 \pm 0{,}07) \cdot c$	1,36

Celelalte valori t fiind mai mici decît valoarea tabelară t, se poate afirma că metoda utilizată este suficient de precisă și exactă.

În concluzie, raportul curenților $i_{aer}/i_{apă}$ fiind statistic egal cu 1, mediul în care se face etalonarea, aer, respectiv, apă saturată cu aer, nu influențează semnificativ valoarea curentului maxim debitat de senzor.

În literatura de specialitate, rezultatele sînt apreciate numai pe baza raportului curenților determinați în mediu lichid și gazos [3—5], fără o fundamentare statistică a acestora.

Bibliografie

1. KÉKEDY, L. și PIRĂU (PICĂ), E. M., Rev. Chim. (București), 27, nr. 3, 1976, p. 189.
2. PICĂ, E. M., Rev. Chim., (București), 39, nr. 10, 1988, p. 888.
3. JENSEN, O. J., JACOBSEN, J. și THOMSEN, K., J. Electronal Chem. 87, 1978, p. 203.
4. * * * Prospect „Wissenschaftlich Technische Werkstäten (WTW) GmbH, Model DIGI, 610, 1979, R.F.G.
5. SCARANO, E., CALCAGNO, C. și CIGNOLI, L., „Second European Conf. of Anal. Chem'", aug. 1975, Budapesta, Ungaria, p. 552.
6. KÉKEDY, L. și PICĂ, E. M., Rev. Chim. (București), 36, nr. 9, 1985, p. 859.
7. PICĂ, E. M., Rev. Chim. (București) 37, nr. 11. 1986, p. 1017.
8. LITEANU, C. și RÎCĂ, I., „Teoria și metodologia statistică a analizei urmelor", Ed. Scrisul Românesc, Craiova, 1979.
9. CEAUȘESCU, D., „Tratarea statistică a datelor chimico-analitice", Ed. Tehnică, București, 1982.

Intrat în redacție: 16.II. 1987

MIHAI V. POPA
CRISTINA CIMPOERU
LUCREȚIA SCHMIDT

Pasivarea oțelului inoxidabil W.1. 4306 în medii de acid azotic

C.Z.:669.14.018.8

S-a studiat comportarea electrochimică a oțelului inoxidabil W.1. 4306 austenitizat și W.1.4306 austenitizat și sensibilizat, după pasivarea prealabilă a acestuia timp de 20,30 și 40 min. S-au trasat curbe de polarizare electrochimică prin metoda potențiostatică, în soluții de acid azotic de concentrații de 20, 37 și 50%.

The electrochemical behaviour of the W.1 4 306 austenitic stainless steel and of the W.1. 4 306 austenitic and sensitized stainless steel has been studied after their passivation for 20, 30 and 40 minutes. Electrochemical polarization curves have been traced by the potentiostatical method in nitric acid solutions at concerntrations of 20, 37 and 50%.

Изучалось электрическое поведение нержавеющей аустенизированной стали W. 1. 4306 и аустенизированной и сенсибилизированной стали W. 1. 4306 после ее предварительной пассивизации в течение 20, 30 и 40 мин. Получены кривые электрохимической поляризации потенциостатическим методом, в растворах азотной кислоты концентрацией в 20, 37 и 50%.

Rezistența la coroziune a oțelurilor inoxidabile se datorește unui strat subțire de oxid hidratat, prezent pe suprafața metalului. Acest film de oxid variază în compoziție de la un aliaj la altul și în funcție de tratamentele termice aplicate acestuia. Pentru oricare dintre oțelurile inoxidabile, acest film, stabilizat prin crom, este considerat a fi continuu, neporos, insolubil și se poate reface prin expunere la un agent oxidant [1].

Pasivarea nu este o stare constantă; ea există numai în anumite medii și în anumite condiții. În condiții favorabile pasivității, oțelurile inoxidabile au un potențial apropiat de cel al metalelor nobile. Cînd pasivitatea este distrusă, potențialul se apropie de cel al fierului obișnuit.

Oțelurile inoxidabile sînt, în mod normal, pasive, dar, expuse la o soluție corosivă, cu putere de oxigenare scăzută, aceste oțeluri devin active.

Oțelul inoxidabil austenitic W.1.4 306 este cunoscut pentru rèzistența sa la acizi oxidanți, ca acidul azotic. Această rezistență se datorește atît conținutului scăzut în carbon (0,01%) și molibden (<0,20%), cît și stabilizării sale cu niobiu (0,04%), care are rolul să prevină precipitarea carburilor de crom [2, 3].

Această lucrare prezintă testarea acțiunii pasivante a soluțiilor de acid azotic de concentrații 20, 37 și 50 asupra oțelului inoxidabil W.1. 4 306 austenitizat și a oțelului W.1.4 306 austenitizat și sensibilizat. Timpul de acțiune a soluțiilor de acid asupra oțelurilor este de 20, 30 și 40 min.

Dr. chim. MIHAI V. POPA și chim. CRISTINA CIMPOERU, ICECHIM — București, Centrul de Chimie Fizică.
Ing. LUCREȚIA SCHMIDT, Întreprinderea de Utilaj Chimic, CCPALV — Făgăraș.

Partea experimentală

Determinările electrochimice au fost efectuate pe probe cilindrice din oțel W.1.4 306, cu o suprafață de 1 cm². Compoziția oțelului este: C 0,01%; Si 0,46%; Mn 1,09%; Cr 17,08%; Ni 11,14%; Mo<0,20%; Cu 0,01%; S 0,019%; Co 0,04%.

Înainte de începerea determinărilor electrochimice, electrozii de lucru au fost polizați pe hîrtie metalografică (pînă la granulația 800), degresați în benzen și uscați în acetonă.

Determinările s-au făcut la 25°C, prin metoda potențiostatică, folosindu-se un potențiostat PS-20 un voltmetru și un miliampermetru. Celula de lucru, confecționată din sticlă, este prevăzută cu un electrod de platină (contraelectrod), electrod de lucru și capilara Haber-Luggin, care face legătura cu electrodul standard de calomel.

Trasarea curbelor anodice și catodice s-a făcut în trepte de potențial de 10 mV/min, în soluții de acid azotic de concentrații 20, 37 și 50%, preparate din reactivi p.a. și apă dublu distilată.

Înaintea determinărilor electrochimice, electrozii de lucru au fost pasivați prin imersie în acid azotic timp de 20, 30 și 40 min.

Rezultate și discuții

Curbe potențial — timp

Pentru obținerea unor prime indicații asupra comportării oțelurilor W.1.4 306 austenitizat și W.1.4 306 austenitizat și sensibilizat în soluții de acid azotic 20, 37, și 50%, s-au trasat curbe potențial — timp,

redate în figurile 1—3. Din aceste curbe, se poate observa că se atinge starea de potențial staționar, pentru toate cazurile, după un timp cuprins între 20 și 40 min.

Valorile potențialelor staționare (E_s) pentru cele trei concentrații de acid azotic, pe oțel inoxidabil W.1.4 306 austenitizat și nesensibilizat, sînt:

$$E_s = +0{,}290 \text{ V, în } 20\% \text{ } HNO_3;$$
$$E_s = +0{,}575 \text{ V, în } 37\% \text{ } HNO_3;$$
$$E_s = +0{,}710 \text{ V, în } 50\% \text{ } HNO_3.$$

Valorile potențialelor staționare (E_s) pentru aceleași soluții, pe oțel inoxidabil W.1.4 306 austenitizat și sensibilizat sînt:

$$E_s = +0{,}365 \text{ V, în } 20\% \text{ } HNO_3;$$
$$E_s = +0{,}565 \text{ V, în } 37\% \text{ } HNO_3;$$
$$E_s = +0{,}710 \text{ V, în } 50\% \text{ } HNO_3.$$

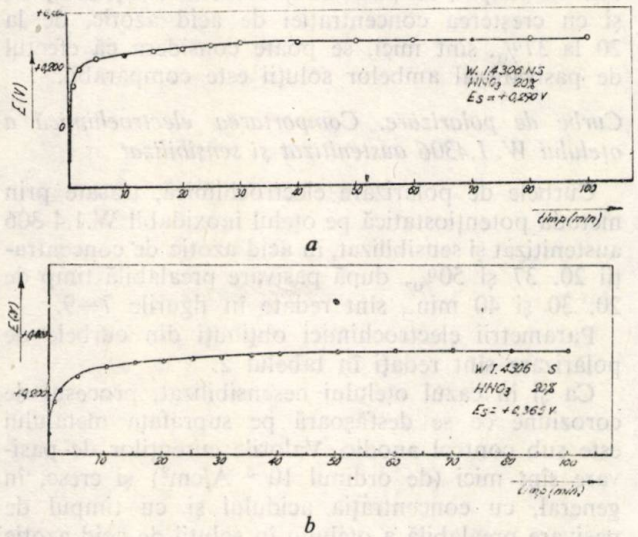


Fig. 1. Curbe potențial staționar — timp, în acid azotic 20%, pentru oțel inoxidabil W. 1.4306 austenitizat (*a*) și oțel W. 1.4306 austenitizat și sensibilizat (*b*).

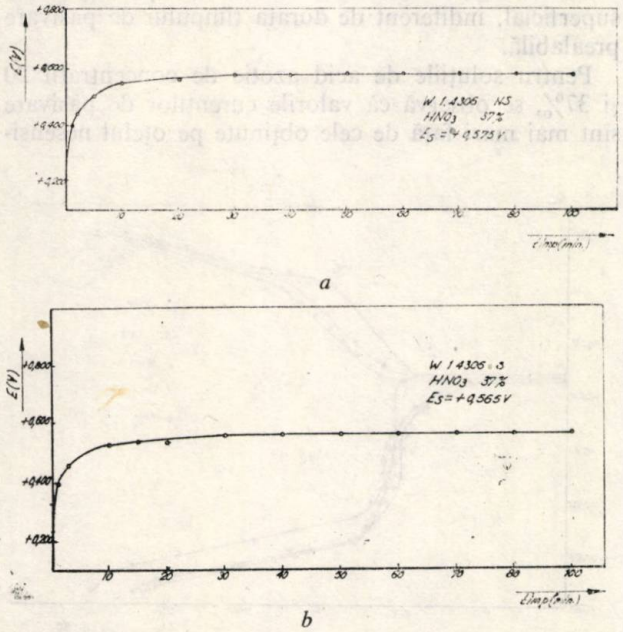


Fig. 2. Curbe potențial staționar — timp, în acid azotic 37%, pentru oțel inoxidabil W. 1.4306 austenitizat (*a*) și oțel W. 1.4306 austenitizat și sensibilizat (*b*).

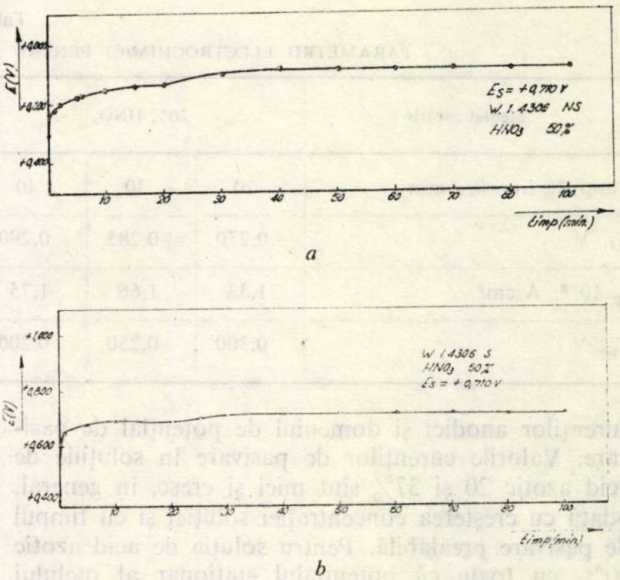


Fig. 3. Curbe potențial staționar—timp, în acid azotic 50%, pentru oțel inoxidabil W. 1.4306 austenitizat (*a*) și oțel W. 1.4306 austenitizat și sensibilizat (*b*).

Valorile pozitive ale potențialelor staționare indică faptul că oțelurile s-au pasivat în toate cazurile, efectul de pasivare fiind cu atît mai intens cu cît valoarea potențialului staționar este mai pozitivă.

Curbe de polarizare. Comportarea electrochimică a oțelului W. 1.4306 austenitizat

Curbele de polarizare trasate prin metoda potențiostatică pe oțelul W.1.4 306 austenitizat, în acid azotic 20, 37 și 50%, după pasivare prealabilă timp de 20, 30 și 40 min, sînt redate în figurile 4—6.

Parametrii electrochimici obținuți din curbele de polarizare sînt dați în tabelul 1. Procesul de coroziune care are loc pe suprafața metalului se află sub control anodic și, de aceea, interesează valorile

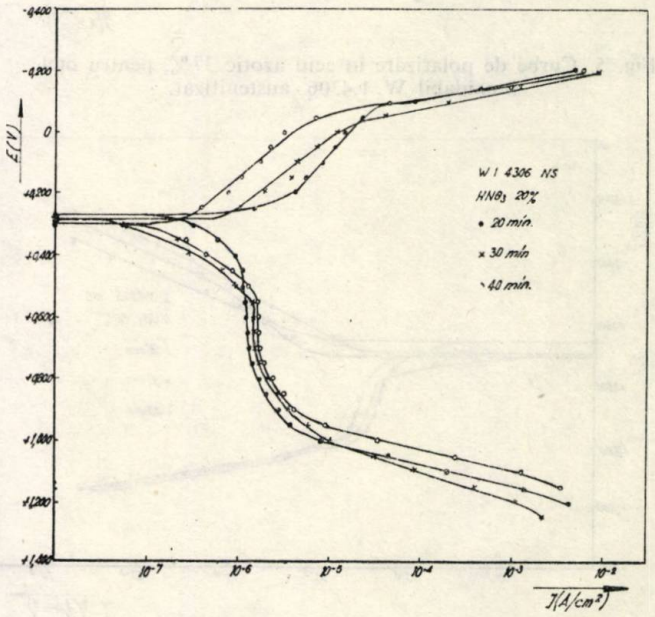


Fig. 4. Curbe de polarizare în acid azotic 20%, pentru oțel inoxidabil W. 1.4306 austenitizat.

Tabelul 1

PARAMETRII ELECTROCHIMICI PENTRU OȚELUL INOXIDABIL W. 1.4306 AUSTENITIZAT.

Mediul corosiv	20% HNO_3			37% HNO_3			50% HNO_3		
Timp de imersie, min	20	30	40	20	30	40	20	30	40
E_s, V	+0,270	+0,285	+0,290	+0,560	+0,570	+0,575	+0,660	+0,700	+0,710
$i_p \cdot 10^{-6}$, A/cm²	1,33	1,66	1,75	2,50	1,80	2,20	—	—	—
E_p, V	0,300	0,250	0,200	0,200	0,150	0,150	—	—	—

curenților anodici și domeniul de potențial de pasivare. Valorile curenților de pasivare în soluțiile de acid azotic 20 și 37% sînt mici și cresc, în general, odată cu creșterea concentrației soluției și cu timpul de pasivare prealabilă. Pentru soluția de acid azotic 50%, cu toate că potențialul staționar al oțelului este mai electropozitiv, pe curba anodică există doar un domeniu mic de potențial de pasivare, deci are loc o dizolvare a filmului pasiv format superficial pe metal.

Deoarece creșterile valorilor curenților de pasivare, atît cu timpul de pasivare prealabilă a oțelului, cît și cu creșterea concentrației de acid azotic, de la 20 la 37%, sînt mici, se poate considera că efectul de pasivare al ambelor soluții este comparabil.

Curbe de polarizare. Comportarea electrochimică a oțelului W. 1.4306 austenitizat și sensibilizat

Curbele de polarizare electrochimică, trasate prin metoda potențiostatică pe oțelul inoxidabil W.1.4 306 austenitizat și sensibilizat, în acid azotic de concentrații 20, 37 și 50%, după pasivare prealabilă timp de 20, 30 și 40 min., sînt redate în figurile 7—9.

Parametrii electrochimici obținuți din curbele de polarizare sînt redați în tabelul 2.

Ca și în cazul oțelului nesensibilizat, procesul de coroziune ce se desfășoară pe suprafața metalului este sub control anodic. Valorile curenților de pasivare sînt mici (de ordinul 10^{-6} A/cm²) și cresc, în general, cu concentrația acidului și cu timpul de pasivare prealabilă a oțelului în soluții de acid azotic de concentrații 20 și 37%. Pentru soluția de acid azotic 50%, se observă, ca și în cazul oțelului nesensibilizat, o dizolvare a filmului pasiv format superficial, indiferent de durata timpului de pasivare prealabilă.

Pentru soluțiile de acid azotic de concentrații 20 și 37%, se observă că valorile curenților de pasivare sînt mai mari față de cele obținute pe oțelul nesensi-

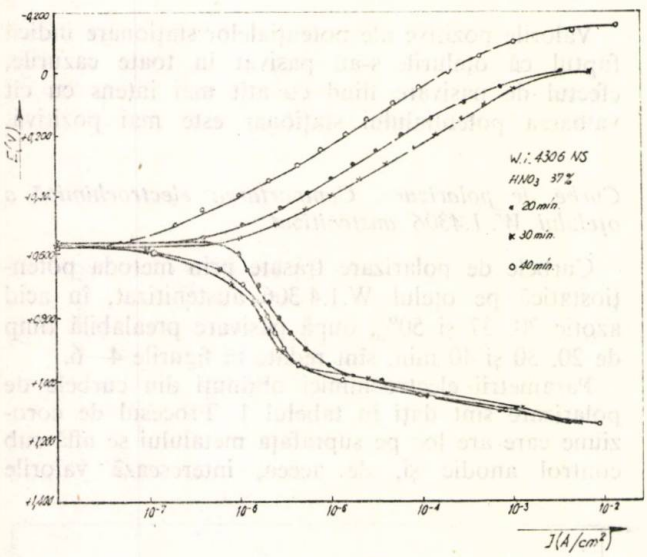


Fig. 5. Curbe de polarizare în acid azotic 37%, pentru oțel inoxidabil W. 1.4306 austenitizat.

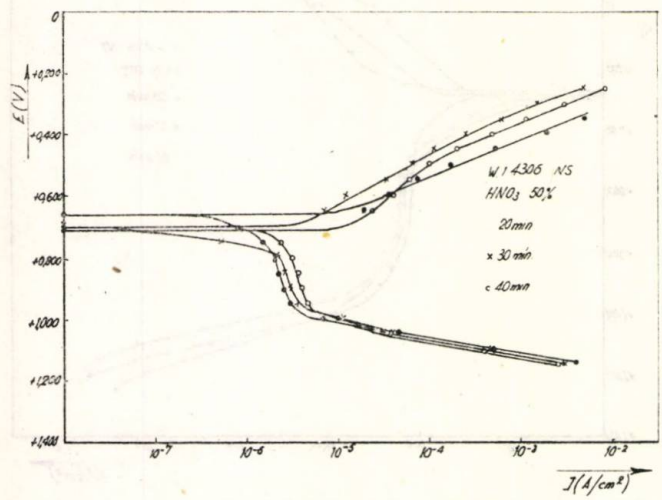


Fig. 6. Curbe de polarizare în acid azotic 50%, pentru oțel inoxidabil W.1.4306 austenitizat.

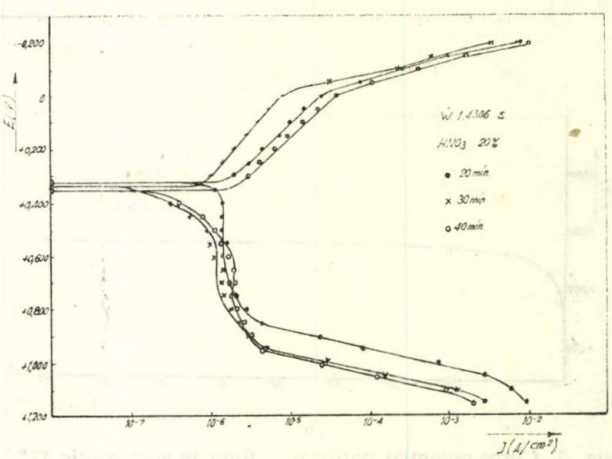


Fig. 7. Curbe de polarizare în acid azotic 20%, pentru oțel inoxidabil W. 1.4306 austenitizat și sensibilizat.

Tabelul 2

PARAMETRII ELECTROCHIMICI PENTRU OȚELUL INOXIDABIL W.1.4 306 AUSTENITIZAT ȘI SENSIBILIZAT.

Mediul corosiv	20% HNO_3			37% HNO_3			50% HNO_3		
Timp de imersie, min	20	30	40	20	30	40	20	30	40
E_s, V	+0,320	+0,335	+0,345	+0,540	+0,560	+0,565	+0,685	+0,710	+0,710
$i_p \cdot 10^{-6}$, A/cm²	1,77	0,80	2,00	3,50	1,90	2,80	—	—	—
E_p, V	0,300	0,250	0,200	0,150	0,150	0,150	—	—	—

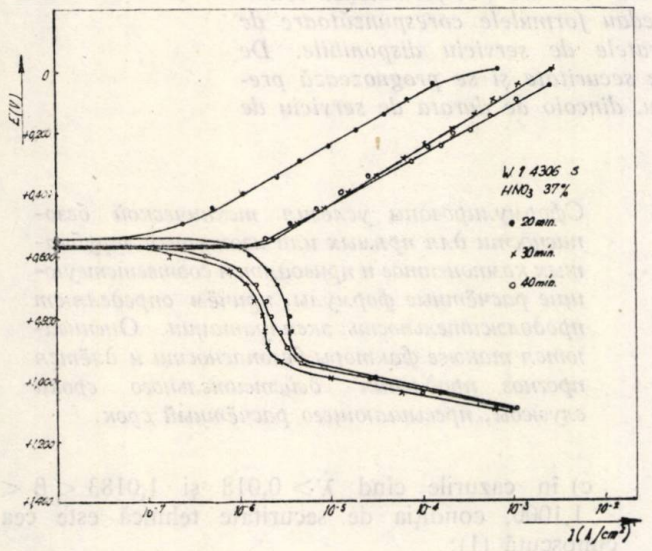


Fig. 8. Curbe de polarizare în acid azotic 37%, pentru oțel inoxidabil W. 1.4306 austenitizat și sensibilizat.

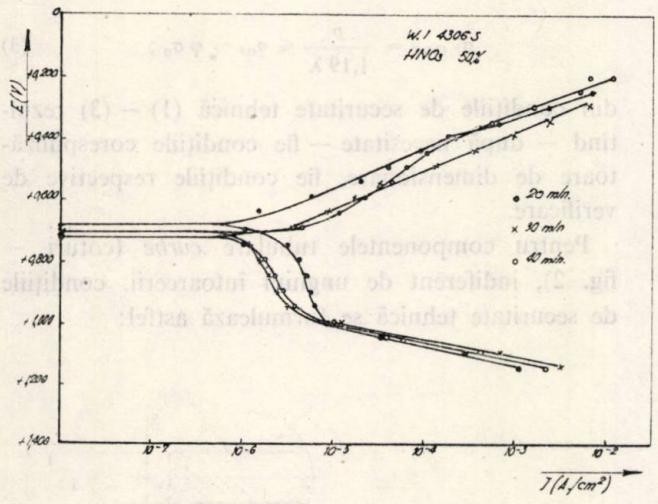


Fig. 9. Curbe de polarizare în acid azotic 50%, pentru oțel inoxidabil W. 1.4306 austenitizat și sensibilizat.

bilizat, în aceleași condiții experimentale. Valorile domeniului de potențial de pasivare sînt apropiate de cele obținute pe oțelul nesensibilizat.

Se poate afirma că există o similitudine în comportarea oțelului inoxidabil W.1.4 306 austenitizat și a oțelului W.1.4 306 austenitizat și sensibilizat în soluții de acid azotic de concentrații 20 și 37%, pentru timpi de pasivare prealabilă de 20, 30 și 40 min.

Concluzii

Pe baza determinărilor efectuate prin teste potențiostatice asupra oțelurilor inoxidabile W.1.4 306 austenitizat și W.1.4 306 austenitizat și sensibilizat, în soluții de acid azotic de concentrații 20, 37 și 50%, după un timp de pasivare prealabilă de 20, 30 și 40 min., se pot face următoarele aprecieri:

1. Procesul de sensibilizare aplicat oțelului inoxidabil W.1.4 306 (de exemplu, prin sudare), nu influențează pasivarea acestuia în soluții de acid azotic de concentrații 20, 37 și 50%.

2. Oțelul inoxidabil W.1.4 306 austenitizat și oțelul W.1.4 306 austenitizat și sensibilizat se pasivează în soluții de acid azotic de concentrații 20 și 37%, la timpi de imersie prealabilă de 20, 30 și 40 min.

3. Pentru pasivarea industrială a unor piese confecționate din oțel inoxidabil W.1.4 306 austenitizat și oțel W.1.4 306 austenitizat și sensibilizat, cele mai indicate soluții sînt cele de acid azotic 20 și 37%, timpul de pasivare fiind cuprins între 20 și 40 min. Nu este indicat să fie utilizată soluția de acid azotic de concentrație 50%, existînd pericolul dizolvării filmului pasiv.

Bibliografie

1. • • • „Metals Handbook", ASTM, Metals Park, Ohio, S.U.A., ed. a 8-a 1961.
2. • • • DIN 17.440/1961.
3. FRANCE, W. D. și GREENE, N. D. Corr. Sci., 9, 1969, p. 53.

Intrat în redacție: 11.XI.1987

ALECSANDRU PAVEL

O metodă generală de analiză a capacității portante, în condiții de fluaj, pentru componentele turnate ale serpentinelor de reacție din cuptoarele tubulare ale instalațiilor de piroliză

C.Z.:66,092:66,041.454

Pentru componentele tubulare rectilinii sau curbe, se formulează condițiile de securitate tehnică și se redau formulele corespunzătoare de dimensionare, determinîndu-se duratele de serviciu disponibile. De asemenea, se evaluează factorii de securitate și se prognozează prelungirea duratei efective de serviciu, dincolo de durata de serviciu de calcul.

The conditions of technical security and the corresponding dimensioning formulas are given, and the service life is determined for rectilinear or crooked tubular components. The security factors are estimated and the extension of the effective service life beyond the calculated service life is discussed.

Сформулированы условия технической безопасности для прямых или изогнутых трубчатых компонентов и приводятся соответствующие расчётные формулы, причём определяют продолжительность эксплуатации. Оцениваются также факторы безопасности и даётся прогноз продления действительного срока службы, превышающего расчётный срок.

În vederea efectuării tuturor calculelor necesare, analitice sau grafice, se impune cunoașterea următoarelor date inițiale de bază (fig. 1 și 2) [1—3]:

— mărimile dimensionale efective: D_{it}, D_i, D_e, D_m, D_{et}, s_1, s, s_a, L_1, L, R și t_1;

— materialul de bază al componentelor tubulare, caracteristicile sale mecanice $\sigma^t_{0,2}$, σ^t_r, $\sigma^t_{r/\tau_r\ \mathrm{calc}} = \sigma^t_{d\ \mathrm{med}}$ sau $\sigma^t_{s/\tau_s\ \mathrm{calc}}$, duratele caracteristice τ_{calc}, τ_s și/sau τ_r, rezistențele admisibile corespunzătoare σ_a și σ_{as} (sau, respectiv, σ_a și φ) sau/și factorul de securitate (coeficientul de siguranță) c_d, unghiul de pantă ϑ sau contrapanta N;

— temperatura de calcul $t = t_p$ sau T corespunzătoare materialului de bază al componentelor tubulare și presiunea de calcul p corespunzătoare serpentinelor de reacție studiate;

— viteza de distrugere (în timp) w_a sau/și w_c.

Pentru componentele tubulare *rectilinii* (țevi — fig. 1), condițiile de securitate tehnică se formulează astfel:

a) în cazurile cînd $\lambda \leqslant 0{,}018$, respectiv $\beta \leqslant 1{,}0183$:

$$\sigma_{t\ \max} = \frac{2-\lambda}{2{,}38\,\lambda\,(1-\lambda)}\,p \leqslant \sigma_{as} = \varphi\,\sigma_a\,; \qquad (1)$$

b) în cazurile cînd $\lambda > 0{,}018$ și $\beta \geqslant 1{,}1000$:

$$\sigma_{t\ \max} = \frac{2-2\lambda+\lambda^2}{1{,}19\,\lambda\,(2-3\lambda+\lambda^2)}\,p \leqslant \sigma_{as} = \varphi\,\sigma_a\,; \qquad (2)$$

c) în cazurile cînd $\lambda > 0{,}018$ și $1{,}0183 < \beta < 1{,}1000$, condiția de securitate tehnică este cea cunoscută (1);

d) în toate cazurile particulare pentru care interesează și, deci, se efectuează numai evaluările orientative sau/și informative:

$$\sigma_{t\ \max} = \frac{p}{1{,}19\,\lambda} \leqslant \sigma_{as} = \varphi\,\sigma_a\,; \qquad (3)$$

din condițiile de securitate tehnică (1) — (3) rezultînd — după necesitate — fie condițiile corespunzătoare de dimensionare, fie condițiile respective de verificare.

Pentru componentele tubulare *curbe* (coturi — fig. 2), indiferent de unghiul întoarcerii, condițiile de securitate tehnică se formulează astfel:

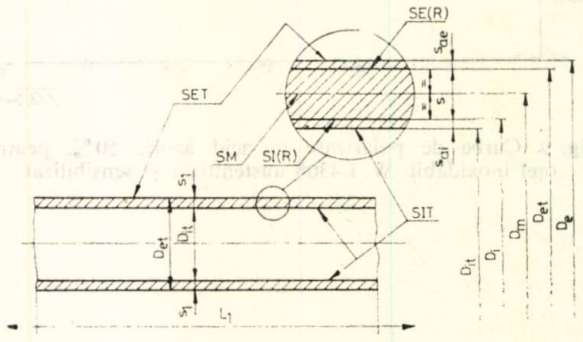


Fig. 1. Mărimile constructiv-dimensionale caracteristice ale elementelor tubulare rectilinii (țevi).

Prof. dr. ing. ALECSANDRU PAVEL. Institutul de Petrol și Gaze — Ploiești. **Facultatea de Utilaje și Tehnologie Petroliere.**

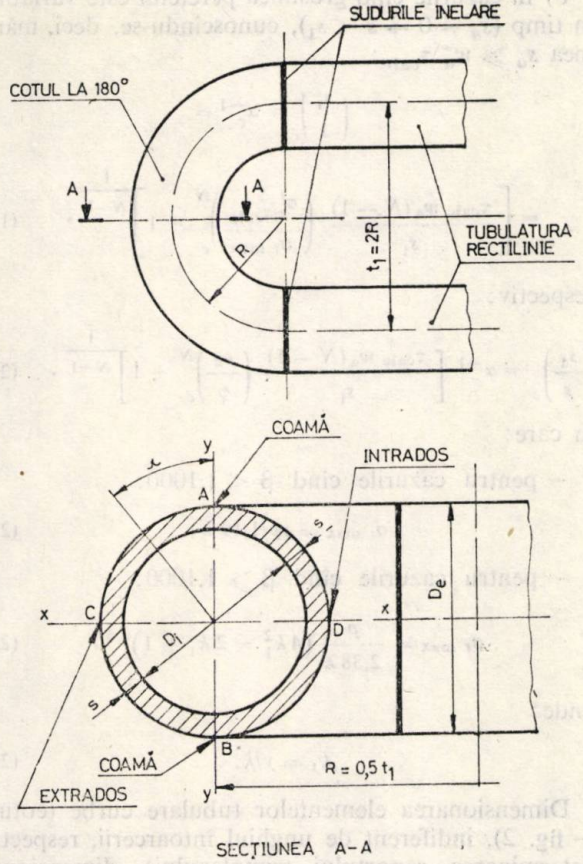


Fig. 2. Mărimile constructiv-dimensionale caracteristice ale elementelor tubulare curbe (coturi).

a) în cazurile cînd $\beta < 1{,}1000$ și în cazurile pentru care $k > 0{,}85$, indiferent de valoarea simplexului β:

$$\sigma_{t\ max} = \frac{2-\lambda}{2{,}38\,\lambda\,(1-\lambda)} \cdot \frac{4\,R - 0{,}5\,D_e\,(2-\lambda)}{4\,R - D_e\,(2-\lambda)} \cdot p \leqslant \leqslant \sigma_{as} = \varphi\sigma_a\ ; \qquad (4')$$

b) în cazurile cînd $\beta \geqslant 1{,}1000$:

$$\sigma_{t\ max} = \sigma^{PG}_{t\ max} = \frac{1}{1{,}19\,\lambda\,(2-\lambda)} \cdot \left[\frac{1}{(1-\lambda)^2}\left(k_1^2 + k_1 + 1\right) + (1-\lambda)^2\left(k_1^2 - 2k_1 + 1\right) + \left(2k_1^2 - k_1 - 1\right)\right]^{0,5} p \leqslant \sigma_{as} = \varphi\,\sigma_a\,, \qquad (5)$$

unde, pentru ultima expresie (5):

$$k_1 = \frac{D_e\,(2-\lambda)}{2\,R} \cdot \frac{4\,R - 0{,}5\,D_e\,(2-\lambda)}{4\,R - D_e\,(2-\lambda)}; \qquad (6)$$

atunci cînd $s \ll D_{\grave{e}}$, astfel că $s/D_{\grave{e}} \to 0$, formula (6) capătă următoarea formă, cu totul particulară:

$$k_1 = \frac{4\,k-1}{2\,k\,(2\,k-1)}; \qquad (6')$$

c) în toate cazurile particulare cu $\beta < 1{,}1000$ pentru care interesează și, deci, se efectuează numai determinările orientative și/sau informative:

$$\sigma_{t\ max} = \sigma^{PS}_{t\ max} = \frac{4\,k-1}{1{,}19\,\lambda\,(4\,k-2)}\,p \leqslant \sigma_{as} = \varphi\,\sigma_a; \qquad (7)$$

d) în toate cazurile particulare cu $\beta \geqslant 1{,}1000$ pentru care interesează și, deci, se efectuează numai determinările orientative și/sau informative:

$$\sigma_{t\ max} = \frac{\left(4\,k_1^2 - 2\,k_1 + 1\right)^{0,5}}{2{,}38\,\lambda}\,p \leqslant \sigma_{as} = \varphi\,\sigma_a, \qquad (8)$$

din condițiile de securitate tehnică (4) — (8) rezultînd — după necesitate — fie condițiile corespunzătoare de dimensionare, fie condițiile corespunzătoare de verificare.

Pentru componentele tubulare *rectilinii* (țevi — fig. 1), rezultă următoarele formule de dimensionare:

a) în cazurile cînd grosimea peretelui este constantă în timp ($s_a = 0 \to s_1 = s$):

$$s_1 = s \geqslant 0{,}5\,\lambda\,D_e \geqslant s_{1\,min} = s_{min} = 3{,}0\ \text{mm}; \qquad (9)$$

b) în cazurile cînd grosimea peretelui este variabilă în timp ($s_a \neq 0 \to s < s_1$), cunoscîndu-se, deci, mărimea $s_a \geqslant w_a\,\tau_{calc}$:

$$\left(\frac{s_1}{s}\right)_t = \alpha_t^{-1} = \left[\frac{\tau_{calc}\,w_a\,(N-1)}{s_1}\left(\frac{\sigma^t_{r/\tau_{calc}}}{\sigma_{t\ max}}\right)^N_t + 1\right]^{\frac{1}{N-1}}, \qquad (10)$$

respectiv:

$$\left(\frac{s_1}{s}\right)_t = \alpha_t^{-1} \geqslant \left[\frac{\tau_{calc}\,w_a\,(N-1)}{s_1}\left(\frac{c_d}{\varphi}\right)^N_t + 1\right]^{\frac{1}{N-1}}, \qquad (11)$$

la evaluarea mărimii $\sigma_{t\ max}$ ținîndu-se cont că $\lambda_1 \to \lambda$.

Dimensionarea elementelor tubulare rectilinii (țevi — fig. 1), respectiv determinarea raportului (simplexului) dimensional $(s_1/s)_t$, se poate realiza și pe cale grafică, după cum urmează:

a) se precizează mărimea factorului (exponentului) N, pentru aceasta utilizîndu-se formulele și nomogramele corespunzătoare materialului dat; pentru cazul general (fig. 3), rezultă:

$$N = (\operatorname{tg}\vartheta)^{-1} = \frac{\lg\tau_2 - \lg\tau_1}{\lg\sigma_1 - \lg\sigma_2}; \qquad (12)$$

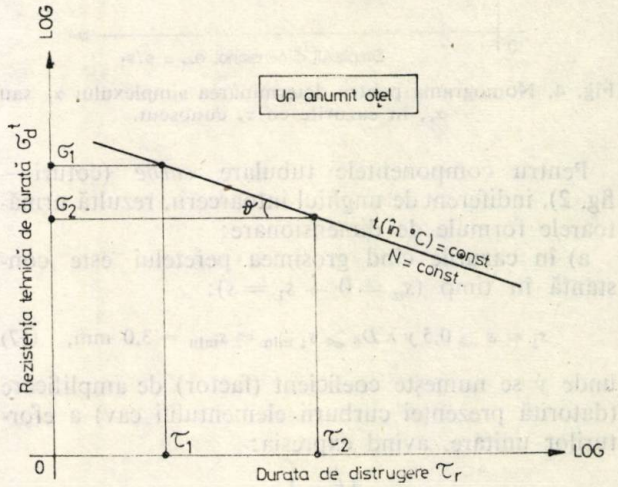


Fig. 3. Dependența generală $\sigma^t_d = \sigma^t_d(\tau_r)$.

b) se stabileşte (alege) valoarea reprezentativă τ_s, pentru valoarea corespunzătoare σ_s^t, în care scop se utilizează nomogramele de tipul celei prezentate anterior (fig. 3);

c) se calculează mărimea:

$$A = p\, D_e/2\, w_a\,; \tag{13}$$

d) pentru valorile cunoscute τ_s, t şi A, din nomograma corespunzătoare [4, 5], de tipul celei redate — pentru cazul general — în figura 4, rezultă simplexul (10), respectiv:

$$\alpha_t = \left(\frac{s}{s_1}\right)_t = \left(\frac{s}{s+s_a}\right)_t, \tag{14}$$

în final, grosimea de perete s_1 trebuind să îndeplinească condiţia:

$$s_1 = s + s_a = \frac{w_a\, \tau_s}{1-\alpha_t} \geqslant s_{1\min} = s_a + 3{,}0 \text{ mm}\,; \tag{15}$$

e) se verifică valoarea $s = s_1 - s_a$ obţinută, reluîndu-se condiţia (9) în forma:

$$s = \alpha_t\, s_1 \geqslant \frac{p\, D_e}{2{,}38\, \varphi\, \sigma_a} \geqslant s_{\min} = 3{,}0 \text{ mm}. \tag{16}$$

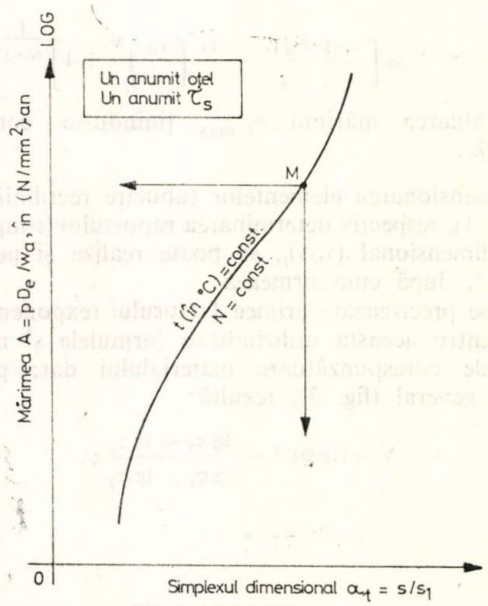


Fig. 4. Nomograma pentru determinarea simplexului α_t sau α_c, în cazurile cu τ_s cunoscut.

Pentru componentele tubulare *curbe* (coturi — fig. 2), indiferent de unghiul întoarcerii, rezultă următoarele formule de dimensionare:

a) în cazurile cînd grosimea peretelui este constantă în timp ($s_a = 0 \rightarrow s_1 = s$):

$$s_1 = s \geqslant 0{,}5\, y\, \lambda\, D_e \geqslant s_{1\,\min} = s_{\min} = 3{,}0 \text{ mm}, \tag{17}$$

unde y se numeşte coeficient (factor) de amplificare (datorită prezenţei curburii elementului cav) a eforturilor unitare, avînd expresia:

$$y = \frac{4k-1}{4k-2} > 1{,}0\,; \tag{18}$$

b) în cazurile cînd grosimea peretelui este variabilă în timp ($s_a \neq 0 \rightarrow s < s_1$), cunoscîndu-se, deci, mărimea $s_a \geqslant w_a\, \tau_{\text{calc}}$:

$$\left(\frac{s_1}{s}\right)_c = \alpha_c^{-1} =$$

$$= \left[\frac{\tau_{\text{calc}}\, w_a\,(N-1)}{s_1}\left(\frac{\sigma_{r/\tau_{\text{calc}}}^t}{\sigma_{t\,\max}}\right)_c^N + 1\right]^{\frac{1}{N-1}}, \tag{19}$$

respectiv:

$$\left(\frac{s_1}{s}\right)_c = \alpha_c^{-1}\left[\frac{\tau_{\text{calc}}\, w_a\,(N-1)}{s_1}\left(\frac{c_d}{\varphi}\right)_c^N + 1\right]^{\frac{1}{N-1}}, \tag{20}$$

în care:

— pentru cazurile cînd $\beta < 1{,}1000$:

$$\sigma_{t\,\max} = yp/1{,}19\,\lambda\,; \tag{21}$$

— pentru cazurile cînd $\beta \geqslant 1{,}1000$:

$$\sigma_{t\,\max} = \frac{p}{2{,}38\,\lambda}\left(4k_1^2 - 2k_1 + 1\right)^{0{,}5}, \tag{22}$$

unde:

$$k_1 = y/k. \tag{23}$$

Dimensionarea elementelor tubulare curbe (coturi — fig. 2), indiferent de unghiul întoarcerii, respectiv determinarea raportului (simplexului) dimensional corespunzător $(s_1/s)_c$, se poate face şi pe cale grafică, cu următoarele formule generale:

a) pentru cazurile cînd $\beta < 1{,}1000$:

$$\left(\frac{s_1}{s}\right)_c = \left(\frac{s+s_a}{s}\right)_c = \alpha_c^{-1} = 1 + y^{-1}\left(\alpha_t^{-1} - 1\right); \tag{24}$$

b) pentru cazurile cînd $\beta \geqslant 1{,}1000$:

$$\left(\frac{s_1}{s}\right)_c = \left(\frac{s+s_a}{s}\right)_c = \alpha_c^{-1} = 1 + \frac{2}{\sqrt{4k_1^2 - 2k_1 + 1}}\,(\alpha_t - 1), \tag{25}$$

mărimea $\alpha_t = (s/s_1)_t = [s/(s+s_a)]_t$, care corespunde tubulaturii rectilinii, determinîndu-se conform formulelor (10) şi (14).

În alternativa $w_a \neq 0$, respectiv $s_a \neq 0 \rightarrow s < s_1$, durata de serviciu disponibilă se determină astfel:

a) pentru elementele tubulare *rectilinii* (ţevi — fig. 1):

$$\tau_{s\ \text{disp}} \leqslant \left(\frac{2{,}38\, w_a}{p\, D_e}\,\frac{\alpha_t\, \sigma_s^t\, \tau_r^N}{1-\alpha_t}\right)^{\frac{1}{N-1}}; \tag{26}$$

b) pentru elementele tubulare *curbe* (coturi — fig. 2), indiferent de unghiul întoarcerii:

— în cazurile cînd $\beta < 1{,}1000$:

$$\tau_{s\ \text{disp}} \leqslant \left(\frac{2{,}38\, w_a}{y\, p\, D_e}\,\frac{\alpha_c\, \sigma_s^t\, \tau_r^N}{1-\alpha_c}\right)^{\frac{1}{N-1}}; \tag{27}$$

— în cazurile cînd $\beta \geqslant 1{,}1000$:

$$\tau_{s\ \mathrm{disp}} \leqslant \left[\frac{4{,}76\, w_a}{p\, D_e} \left(4 k_1^2 - 2k_1 + 1\right)^{-0{,}5} \cdot \frac{\alpha_c\, \sigma_s^t\, \tau_r^N}{1 - \alpha_c} \right]^{\frac{1}{N-1}}, \tag{28}$$

în care, pentru o anumită durată de serviciu (de distrugere) impusă sau aleasă $\tau_s = \tau_r = \tau_{\mathrm{calc}}$, mărimea σ_s^t îndeplineşte condiţia:

$$\sigma_s^t \geqslant c_d\ (\sigma_t\ \mathrm{max})_{t,c} > (\sigma_t\ \mathrm{max})_{t,c}, \tag{29}$$

avînd în vedere că $c_d \geqslant 1{,}50 > 1{,}25 > 1{,}00$.

Factorul de securitate (coeficientul de siguranţă), care interesează, se evaluează cu următoarele formule generale (fig. 5):

a) faţă de rezistenţa tehnică de durată:

$$c_{d\ \mathrm{med}} \leqslant \sigma_{d\ \mathrm{med}}^t / \sigma_a = \varphi\, \sigma_{d\ \mathrm{med}}^t / (\sigma_t\ \mathrm{max})_{t,c}; \tag{30}$$

$$c_{d\ \mathrm{min}} \leqslant \sigma_{d\ \mathrm{min}}^t / \sigma_a = 0{,}8\ \varphi\ \sigma_{d\ \mathrm{med}}^t / (\sigma_t\ \mathrm{max})_{t,c}, \tag{31}$$

respectiv:

$$c_{d\ \mathrm{med}} = \sqrt[N]{c_{\tau\ \mathrm{med}}}; \tag{32}$$

$$c_{d\ \mathrm{min}} = 0{,}8 c_{d\ \mathrm{med}} = \sqrt[N]{c_{\tau\ \mathrm{min}}}; \tag{33}$$

b) faţă de durata de distrugere:

$$c_{\tau\ \mathrm{med}} = \left(\sigma_{d\ \mathrm{med}}^t / \sigma_a\right)^N = \left[\varphi\, \sigma_{d\ \mathrm{med}}^t / (\sigma_t\ \mathrm{max})_{t,c}\ \right]^N; \tag{34}$$

$$c_{\tau\ \mathrm{min}} = \left(\sigma_{d\ \mathrm{min}}^t / \sigma_a\right)^N = \left[0{,}8\ \varphi\, \sigma_{d\ \mathrm{med}}^t / (\sigma_t\ \mathrm{max})_{t,c}\ \right]^N, \tag{35}$$

respectiv:

$$c_{\tau\ \mathrm{med}} = c_{d\ \mathrm{med}}^N; \tag{36}$$

$$c_{\tau\ \mathrm{min}} = (0{,}8\ c_{d\ \mathrm{med}})^N = c_{d\ \mathrm{min}}^N. \tag{37}$$

Prognozarea prelungirii duratei efective de serviciu, respectiv determinarea duratei de serviciu disponibile $\Delta\tau_s$, dincolo de durata de serviciu de calcul τ_{calc}, se face cu următoarele formule generale:

a) în cazul (cel mai frecvent al) cunoaşterii prealabile a duratei de serviciu de calcul (de referinţă) $\tau_{\mathrm{calc}} = \tau_s$:

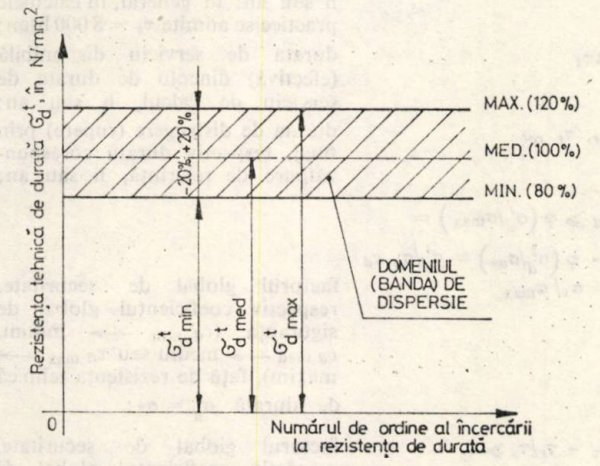


Fig. 5. Banda de dispersie corespunzătoare rezistenţei tehnice de durată determinate prin încercări.

$$\Delta\tau_s \leqslant \tau_s \left(c_d^N - 1\right) = k_s\, \tau_s, \tag{38}$$

rezultînd:

$$\Delta\tau_{s\ \mathrm{med}} \leqslant \tau_s \left(c_{d\ \mathrm{med}}^N - 1\right) = k_{s\ \mathrm{med}}\, \tau_s; \tag{39}$$

$$\Delta\tau_{s\ \mathrm{min}} \leqslant \tau_s \left(c_{d\ \mathrm{min}}^N - 1\right) = k_{s\ \mathrm{min}}\, \tau_s; \tag{40}$$

b) în cazul (mai rar al) cunoaşterii prealabile a duratei de distrugere prin fluaj $\tau_{\mathrm{calc}} = \tau_r$:

$$\Delta\tau_s \leqslant \tau_r \left(1 - c_d^{-N}\right) = k_r\, \tau_r, \tag{41}$$

rezultînd:

$$\Delta\tau_{s\ \mathrm{med}} \leqslant \tau_r \left(1 - c_{d\ \mathrm{med}}^{-N}\right) = k_{r\ \mathrm{med}}\, \tau_r; \tag{42}$$

$$\Delta\tau_{s\ \mathrm{min}} \leqslant \tau_r \left(1 - c_{d\ \mathrm{min}}^{-N}\right) = k_{r\ \mathrm{min}}\, \tau_r. \tag{43}$$

Durata efectivă (prognozată) de distrugere prin fluaj, corespunzătoare duratei de serviciu de calcul (de referinţă) $\tau_{\mathrm{calc}} = \tau_s$, se determină cu următoarea formulă generală:

$$\tau_r = \tau_s + \Delta\tau_s, \tag{44}$$

rezultînd:

$$\tau_{r\ \mathrm{med}} = \tau_s + \Delta\tau_{s\ \mathrm{med}}; \tag{45}$$

$$\tau_{r\ \mathrm{min}} = \tau_s + \Delta\tau_{s\ \mathrm{min}}. \tag{46}$$

Rezistenţa tehnică de durată, corespunzătoare duratei efective (prognozate) de distrugere prin fluaj $\tau_r \geqslant \tau_{r\ \mathrm{ref}} (= 1\,000,\ 10\,000,\ 100\,000$ etc. h), se calculează cu următoarele formule generale:

$$\sigma_{d\ \mathrm{med}}^t = (\tau_{r\ \mathrm{ref}}/\tau_r)^{1/N}\ \sigma_{r/\tau_r\ \mathrm{ref\ med}}^t; \tag{47}$$

$$\sigma_{d\ \mathrm{min}}^t = (\tau_{r\mathrm{ref}\ t}/\tau_r)^{1/N}\ \sigma_{r/\tau_r\ \mathrm{ref\ min}}^t. \tag{48}$$

Pentru a asigura funcţionarea în deplină siguranţă, în condiţiile fluajului, practic, pe o durată efectivă de serviciu $\tau_s = \tau_{s\ \mathrm{max}}$ nelimitat de mare, se recomandă utilizarea următoarei valori minime de calcul a rezistenţei tehnice de durată:

$$\sigma_{r\ \mathrm{calc}}^t \longrightarrow \sigma_{d\ \mathrm{calc}}^t = 0{,}7\ \sigma_{r/\tau_r\ \mathrm{ref\ calc}}^t, \tag{49}$$

impunîndu-se reformularea condiţiilor de securitate tehnică (1) — (8) astfel:

a) pentru cazul cînd factorul de securitate (coeficientul de siguranţă) $c_{d\ \mathrm{med,min}}$ se menţine sau este considerat constant în timp:

$$(\sigma_t\ \mathrm{max})_{t,c} \leqslant \sigma_{a\ \mathrm{calc}} = 0{,}7\ \varphi\ \sigma_{r/\tau_r\ \mathrm{ref\ med,min}}^t / c_{d\ \mathrm{med,min}}; \tag{50}$$

b) pentru cazul cînd rezistenţa admisibilă $\sigma_a = \sigma_{as}/\varphi$ se menţine sau este considerată constantă în timp:

$$(c_d)_{t,c} = \sigma_{r\ \mathrm{calc}}^t / (\sigma_t\ \mathrm{max})_{t,c} \geqslant (c_{d\ \mathrm{med,min}})_{t,c} = 0{,}7\ \sigma_{r/\tau_r\ \mathrm{ref\ med,min}}^t / \sigma_a. \tag{51}$$

Prin urmare, dacă se îndeplineşte condiţia de securitate tehnică (50) sau (51), atunci — în contextul preciziei calculelor de prognoză — durata efectivă (prognozată) de serviciu se poate prelungi din oficiu, practic nelimitat şi fără precauţii deosebite

din punctul de vedere al fluajului, dincolo de durata de serviciu de calcul (de referinţă) τ_{calc}.

Pentru $\tau_1 = \tau_{r\ ref}$, $\tau_2 = \tau \geqslant 1000$ h, $\sigma_1 = \sigma^t_{r/\tau_{r\ ref}}$ şi $\sigma_2 = \sigma^t_{r/\tau} = \sigma^t_\tau$, din (12) se obţine următoarea expresie de calcul:

$$\lg \sigma_\tau = N^{-1}\left(\lg \frac{\tau_{r\ ref}}{\tau} + N \lg \sigma^t_{r/\tau_{r\ ref}}\right), \qquad (52)$$

de unde rezultă:

$$\sigma_\tau = \exp\left(N^{-1} \ln \frac{\tau_{r\ ref}}{\tau} + \ln \sigma^t_{r/\tau_{r\ ref}}\right). \qquad (53)$$

Notaţii (fig. 1 şi 2)

$D_{it,et}$ reprezintă diametrele interior şi exterior tehnologice, variabile în timp, mm;

$D_{t,m,e}$ — diametrele interior, mediu şi exterior ale peretelui de rezistenţă, (care trebuie să fie) invariabile în timp, mm;

s_1 — grosimea totală a peretelui, variabilă în timp, mm;

s — grosimea de rezistenţă a peretelui, invariabilă în timp, respectiv grosimea instantanee a peretelui, mm;

s_a — adaosul de grosime pentru coroziune, oxidare, carburare etc. la exterior (s_{ae}) sau/şi la interior (s_{ai}), variabil în timp, mm;

L — lungimea totală a tubulaturii (ţevi şi coturi) serpentinei de reacţie, m;

L_1 — lungimea porţiunii rectilinii a tubulaturii, respectiv lungimea componentelor de tip ţeavă, mm;

$R = kD_m = 0{,}5\ t_1$ — raza de curbură a elementelor tubulare curbe (coturilor), mm;

$t_1 = 2R$ — pasul elementelor tubulare rectilinii care intră în alcătuirea serpentinelor de reaţie, mm;

$\lambda = 2s/D_e$, $\lambda_1 = 2s_1/D_e$ — simplexuri de caracterizare dimensională;

$\beta = D_e/D_i = (1 - \lambda)^{-1}$ — simplex de caracterizare dimensională;

$k = R/D_m = R/D_e(1 - 0{,}5\ \lambda)$ — simplex dimensional; pentru $D_m \to D_i$, evident, $k = R/D_i$;

k_1 — factorul de caracterizare constructiv-geometrică;

p, p_{max} — presiunea, eventual maximă, de calcul, N/mm² → MPa;

$t = t_p, T$ — temperatura ($T \to$ termodinamică) de calcul a peretelui metalic, °C şi, respectiv, K;

σ — eforturile unitare (tensiunile mecanice) normale, în general, N/mm²;

$\sigma_{t,m,r}$ — eforturile unitare (tensiunile mecanice) normale *inelare* (circumferenţiale, aşa-zise transversale), *meridiane* (longitudinale, aşa-zise axiale) şi, respectiv, *radiale*, N/mm²;

σ_{max}, t_{max} — efortul unitar inelar maxim din peretele elementelor tubulare presurizate, în condiţii de fluaj, la temperatura $t = t_p$, N/mm²;

$\sigma^t_c = \sigma^t_{0,2} = R^t_{0,2} = R^t_{p\ 0,2}$ — limita tehnică de curgere a materialului de bază, la temperatura dată $t = t_p$, N/mm²;

$\sigma^t_r = R^t_r$ — rezistenţa de rupere a materialului de bază, la temperatura dată $t = t_p$, N/mm²;

σ_d sau $(\sigma'_d)^t$, $\sigma^t_d = R^t_d = \sigma^t_\tau$, $\sigma^t_s = R^t_s = R^t_\tau$ — rezistenţa tehnică de durată a materialuluide bază, la temperatura dată $t = t_p$, N/mm²;

$\sigma^t_{d\ min}$, $\sigma^t_{d\ med}$, $\sigma^t_{d\ max}$ — valoarea minimă (inferioară), valoarea medie (utilizată în calculele practice curente) şi, respectiv, valoarea maximă (superioară) ale domeniului (benzii) de împrăştiere (dispersie) a rezultatelor experimentale determinate — pînă în prezent — pentru rezistenţa tehnică de durată normată (standardizată, prescrisă), la temperatura dată $t = t_p$, N/mm²;

$\sigma^{t,°C}_{r/\tau_r,\ în\ h} = \sigma^{t,°C}_{\tau_r,în\ h} = R^{t,°C}_{r\tau_r,în\ h} = R^{t,°C}_{\tau_r,în\ h}$ — simbolul standardizat (catalogat) al rezistenţei tehnice de durată a materialului de bază, la temperatura dată $t = t_p$, N/mm²; de exemplu, pentru $\tau_r = 10\,000$ h şi $t = t_p = 800$°C, simbolul respectiv se scrie astfel: $\sigma^{800}_{r/10000} = \sigma^{800}_{10000} = R^{800}_{r/10000} = R^{800}_{10000}$;

$\sigma^{t,°C}_{s/\tau_s,\ în\ h} = \sigma^{t,°C}_{\tau_s,\ în\ h} = R^{t,°C}_{s/\tau_s,în\ h} = R^{t,°C}_{\tau_s,în\ h}$,

$\sigma^t_{s/\tau_s\ calc}$, $\sigma^t_{r/\tau_r\ calc}$ — rezistenţa tehnică de durată a materialului de bază, la temperatura dată $t = t_p$, corespunzătoare unei durate de distrugere $\tau_r = \tau_s$, respectiv $\tau_{r\ calc} = \tau_{s\ calc}$, N/mm²; de exemplu, pentru $\tau_s = 12000$ h $(= \tau_r)$ şi $t = t_p = 800$° C, simbolul respectiv se scrie astfel: $\sigma^{800}_{s/12000} = \sigma^{800}_{12000} = R^{800}_{s/12000} = R^{800}_{12000}$;

σ_a, $\sigma_{a\ calc}$, $\sigma'_{a\ calc}$ — rezistenţa admisibilă (de calcul) a materialului de bază, N/mm², evaluată în condiţii de fluaj, respectiv $\sigma_a \leqslant \sigma^t_d/c_d$;

$\sigma_{as} \leqslant \varphi\ \sigma_a$ — rezistenţa admisibilă (de calcul) a sudurii, N/mm²;

τ_s, τ_{calc} — durata de serviciu (de calcul), h sau an; în general, în calculele practice se admite $\tau_s = 8\,000$ h/an;

$\Delta\tau_s$ — durata de serviciu disponibilă (efectivă) dincolo de durata de serviciu de calcul, h sau an;

τ_r, $\tau_{r\ ref}$ — durata de distrugere (rupere) prin fluaj, respectiv durata corespunzătoare de referinţă, h sau an;

$c_d \geqslant \varphi\left(\sigma^t_d/\sigma_{max}\right) = \varphi\left(\sigma^t_d/\sigma_{as}\right) = \sigma^t_d/\sigma_a$, $c_d = \sigma_\tau/\sigma_{max}$ — factorul global de securitate, respectiv coeficientul global de siguranţă ($c_{d\ min} \longrightarrow$ minim, $c_{d\ med} \longrightarrow$ mediu sau $c_{d\ max} \longrightarrow$ maxim), faţă de rezistenţa tehnică de durată $\sigma^t_d = \sigma_\tau$;

$c_\tau = \tau_r/\tau_s \geqslant 1$ — factorul global de securitate, respectiv coeficientul global de siguranţă, faţă de durata de distrugere prin fluaj;

$\varphi = \sigma_{as}/\sigma_a \leqslant 1{,}00$ — factorul (coeficientul) de rezistenţă al sudurii;

$w_a = -ds/d\tau$ — viteza de distrugere (în timp) a adaosului de grosime s_a, în mm/an sau mm/h;

w_c — viteza de distrugere (în timp) a adaosului de grosime pentru coroziune s_c, numită de asemenea viteză de coroziune, în mm/an sau mm/h;

α — unghiul la centru în secţiunea transversală diametrală a elementelor tubulare rectiliniu şi curb, în rad sau grd;

ϑ — unghiul de pantă, respectiv unghiul de înclinare (în coordonate LOG—LOG) al dreptelor $\sigma_d^t = \sigma_d^t(\tau_r)$;

$N = (\text{tg } \nu)^{-1}$ — contrapanta (în coordonate LOG-LOG a) dreptelor $\sigma_d^t = \sigma_d^t(\tau_r)$;

$k_s = c_d^N - 1$; $k_r = 1 - c_d^{-N} = k_s/c_d^N$;

$\alpha_t = (s/s_1)_t$; $\alpha_c = (s/s_1)_c$;

indicele t — pentru semnificarea direcţiei inelare (circumferenţiale), respectiv a elementului tubular rectiliniu, de tip ţeavă (dreaptă);

indicele c — pentru semnificarea elementului tubular curb, de tip cot;

exponentul PG — pentru semnificarea peretelui gros;

exponentul PS pentru semnificarea peretelui subţire;

SIT, SET — suprafeţele interioară şi exterioară tehnologice;

$SI(R)$, SM, $SE(R)$ — suprafeţele interioară, mediană şi exterioară ale peretelui de rezistenţă.

Bibliografie

1. PAVEL, A. „Oţelurile în construcţia conductelor termoenergetice". ODE-MEE (C.I.P.E.E.T.), Bucureşti, 1971.
2. PAVEL, A. Buletin de informare în tehnica supravegherii instalaţiilor mecanice sub presiune şi de ridicat (BIT ISCIR), nr. 5, 1979, p. 9.
3. PAVEL, A. Contract de cercetare nr. 25/1984. Ploieşti, Institutul de Petrol şi Gaze, 1985.
4. PAVEL, A. Rev. Chim., (Bucureşti), 29, nr. 9, 1978, p. 877.
5. PAVEL, A. Rev. Chim., (Bucureşti), 30, nr. 11, 1979, p. 1 126.

Intrat în redacţie: 12.I.1988

brevete

UNGUENT ANTIGRIPAL

Brevet R.S.R. nr. 92380

Invenţia se referă la un unguent antigripal pe bază de uleiuri volatile şi extracte vegetale din plante indigene bogate în principii active.

Unguentul antigripal, conform invenţiei, care realizează o acţiune decongestivă, antiinflamatoare, antimicrobiană şi calmantă, este constituit din 14—15% ulei volatil de camfor, 6—8% ulei Chrysantheme carvona, 5—7% ulei de brad, 4% tinctură arnica, 8—10% ulei de mentă, 2% ulei de salvie, 58% ulei cosmol şi parafină.

Invenţia prezintă avantajul de a realiza un unguent antigripal din extracte vegetale uşor accesibile.

Dosar nr. 119253
Data înregistrării: 21.06.85
Data publicării: 30.09.87
Int. Cl.[4] A61K35/78: A61K9/06

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, Bucureşti
Titular: Întreprinderea de Produse Cosmetice „Nivea", Braşov.

PROCEDEU DE OBŢINERE A 3-CLOR-4-METOXI-CLORURII DE BENZIL

Brevet R.S.R. nr. 92751

Procedeul se desfăşoară prin clormetilarea 3-clor-4-metoxibenzenului cu formaldehidă în acid acetic la barbotare de acid clorhidric. Reacţia se efectuează în prezenţa acidului fosforic 85% drept catalizator, la temperatura de 50°C.

Aplicarea invenţiei aduce următoarele avantaje:

— se lucrează cu catalizator uşor accesibil;
— se lucrează la o temperatură inferioară;
— se elimină distilările în vid înaintat;
— se obţin randamente mari.

Dosar nr. 120343
Data înregistrării: 11.10.85
Data publicării: 30.10.87
Int. Cl.[4]: CO7C43/74

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, Cluj-Napoca
Titular: Întreprinderea „Terapia" Cluj-Napoca

IUPAC

Uniunea Internațională de Chimie Pură și Aplicată (IUPAC)

Tabelul valorilor cu patru cifre semnificative ale greutăților atomice

Datorită măsurărilor experimentale efectuate cu mai mare precizie, valorile greutăților atomice ale elementelor sînt revizuite bienal de către Comisia pentru greutăți atomice și abundențe izotopice (II, 1) IUPAC și apoi publicate în revista *Pure and Applied Chemistry*. În această situație, Comitetul pentru învățămînt chimic (IUPAC) a hotărît să publice un tabel conținînd valorile cu patru cifre semnificative ale greutăților atomice, care să poată fi *utilizat fără modificări* un număr mai mare de ani. În 1983 a apărut pentru prima dată un asemenea tabel în *International Newsletter on Chemical Education* (no. 20, p. 18) editat de către Norman N. Greenwood și H. Steffen Peiser. O formă nouă cu date revizuite este prezentată în cele ce urmează.

Atît termenul de *greutate atomică* cît și cel de *masă atomică relativă medie*, pot fi utilizați în egală măsură, ei avînd același înțeles. Începînd din 1961, valorile greutăților atomice acceptate pe plan internațional se referă la greutatea atomică a izotopului ^{12}C considerată 12 exact. Prin urmare, greutățile atomice sînt cifre fără dimensiune, egale din punct de vedere numeric cu masa molară a elementelor, exprimată în grame pe mol.

Greutățile atomice tabelate se referă la elementele chimice sub forma compoziției lor izotopice terestriale naturale și nu la alte materiale supuse unor modificări ale compoziției izotopice a elementelor. De exemplu, probe de hidrogen care are doi izotopi stabili cu masa relativă de 1,007825 și 2,014102, pot varia între aceste două extreme, dar hidrogenul natural care se întîlnește în natură și în laboratoare va avea totdeauna o valoare apropiată de 1,0080.

Douăzeci de elemente au un singur izotop întîlnit în natură așa încît greutățile lor atomice au fost determinate cu o precizie foarte mare, întotdeauna mai bună decît o parte pe milion. Cu toate acestea, majoritatea elementelor au mai mulți izotopi naturali. Dificultățile experimentale în determinarea abundenței relative a acestor izotopi, precum și variația lor naturală, limitează precizia cu care pentru multe elemente se poate determina greutatea atomică.

Pentru elementele avînd o compoziție izotopică variabilă, greutatea atomică nu este o *constantă a naturii* și este bine ca ea să fie privită ca o proprietate a unei probe particulare a elementului aflat în studiu. Valorile greutăților atomice cu patru cifre semnificative prezentate în acest tabel pot fi considerate constante aplicabile tuturor surselor de elemente așa cum sînt folosite în știință, învățămînt, industrie și comerț. Cu toate acestea este de remarcat faptul că pentru cel puțin 31 de elemente sînt cunoscute specimene geologice a căror compoziție izotopică poate conduce la o greutate atomică ce diferă de cea tabelată cu mai mult de incertitudinea stabilită.

În cazul cînd o greutate atomică este cunoscută cu o precizie mai mare decît cu patru cifre semnificative, în acest tabel ea este rotunjită la o valoare cu patru cifre semnificative cît mai apropiată de valoarea cea mai bună nerotunjită. Dacă cea de-a cincea cifră este cinci exact, aceasta se rotunjește în plus sau în minus astfel încît cea de-a patra cifră să fie pară.

Multe elemente, incluzînd pe toate cele ce au un număr atomic mai mare decît al bismutului sînt radioactive și au izotopi care se transformă în alte elemente în timp. Greutatea atomică a unei probe dintr-un asemenea element depinde de viteza relativă cu care se dezintegrează diferiții radioizotopi și uneori chiar de locul de unde a fost prelevată proba. Multe probe conțin un singur radioizotop al elementului dat. Fără identificarea radioizotopilor implicați și fără a cunoaște abundența lor într-o probă dată (în cazul cînd sînt mai mulți) este imposibil să se determine o greutate atomică chiar și numai cu patru cifre semnificative, Din aceste considerente, în acest tabel este trecută masa atomică relativă a unui singur izotop pentru care numărul de masă este indicat ca exponent înaintea simbolului chimic. Acest gen de prezentare este folosit de asemenea pentru unele elemente radioactive artificiale avînd numere atomice mai mari decît cel al uraniului.

Este foarte puțin probabil ca valorile greutăților atomice cu patru cifre semnificative să se modifice în reeditările ulterioare cu mai mult decît incertitudinile indicate. Din acest motiv se recomandă cu insistență ca aceste valori să fie folosite în învățămînt (manuale, planșe conținînd sistemul periodic al elementelor, etc) precum și în laboratoarele de cercetări, industrie și comerț.

TABELUL VALORILOR GREUTĂȚILOR ATOMICE CU PATRU CIFRE SEMNIFICATIVE, (IN ORDINEA NUMĂRULUI ATOMIC ȘÎ FAȚĂ DE MASA ATOMICĂ RELATIVĂ A ^{12}C = ^{12}EXACT).

Numărul atomic	Denumire	Simbol	Greutate atomică
1	2	3	4
1	Hidrogen	H	1,008
2	Heliu	He	4,003
3	Litiu	Li	6,941±2
4	Beriliu	Be	9,012
5	Bor	B	10,81
6	Carbon	C	12,01
7	Azot	N	14,01
8	Oxigen	O	16,00
9	Fluor	F	19,00
10	Neon	Ne	20,18
11	Sodiu	Na	22,99
12	Magneziu	Mg	24,30
13	Aluminiu	Al	26,98
14	Siliciu	Si	28,09
15	Fosfor	P	30,97
16	Sulf	S	32,07
17	Clor	Cl	35,45
18	Argon	Ar	39,95
19	Potasiu	K	39,10
20	Calciu	Ca	40,08
21	Scandiu	Sc	44,96
22	Titan	Ti	47,88±3
23	Vanadiu	V	50,94
24	Crom	Cr	52,00
25	Mangan	Mn	54,94
26	Fier	Fe	55,85
27	Cobalt	Co	58,93
28	Nichel	Ni	58,69
29	Cupru	Cu	63,55
30	Zinc	Zn	65,39±2
31	Galiu	Ga	69,72
32	Germaniu	Ge	72,61±2
33	Arsen	As	74,92
34	Seleniu	Se	78,96±3
35	Brom	Br	79,90
36	Kripton	Kr	83,80
37	Rubidiu	Rb	85,47
38	Stronțiu	Sr	87,62
39	Ytriu	Y	88,91
40	Zirconiu	Zr	91,22
41	Niobiu	Nb	92,91
42	Molibden	Mo	95,94
43	Tehnețiu	^{99}Tc	98,91
44	Ruteniu	Ru	101,1
45	Rodiu	Rh	102,9
46	Paladiu	Pd	106,4
47	Argint	Ag	107,9
48	Cadmiu	Cd	112,4
49	Indiu	In	114,8
50	Staniu	Sn	118,7
51	Stibiu	Sb	121,8
52	Telur	Te	127,6

Numărul atomic	Denumire	Simbol	Greutatea atomică
1	2	3	4
53	Iod	I	126,9
54	Xenon	Xe	131,3
55	Cesiu	Cs	132,9
56	Bariu	Ba	137,3
57	Lantan	La	138,9
58	Ceriu	Ce	140,1
59	Praseodim	Pr	140,9
60	Neodim	Nd	144,2
61	Prometiu	^{145}Pm	144,9
62	Samariu	Sm	150,4
63	Europiu	Eu	152,0
64	Gadoliniu	Gd	157,2
65	Terbiu	Tb	158,9
66	Disprosiu	Dy	162,5
67	Holmiu	Ho	164,9
68	Erbiu	Er	167,3
69	Tuliu	Tm	168,9
70	Yterbiu	Yb	173,0
71	Lutețiu	Lu	175,0
72	Hafniu	Hf	178,5
73	Tantal	Ta	180,9
74	Wolfram	W	183,8
75	Reniu	Re	186,2
76	Osmiu	Os	190,2
77	Iridiu	Ir	192,2
78	Platină	Pt	195,1
79	Aur	Au	197,0
80	Mercur	Hg	200,6
81	Taliu	Tl	204,4
82	Plumb	Pb	207,2
83	Bismut	Bi	209,0
84	Poloniu	^{210}Po	210,0
85	Astatin	^{210}At	210,0
86	Radon	^{222}Rn	222,0
87	Franciu	^{223}Fr	223,0
88	Radiu	^{226}Ra	226,0
89	Actiniu	^{227}Ac	227,0
90	Toriu	Th	232,0
91	Protactiniu	Pa	231,0
92	Uraniu	U	238,0
93	Neptuniu	^{237}Np	237,0
94	Plutoniu	^{239}Pu	239,1
95	Americiu	^{243}Am	243,1
96	Curiu	^{247}Cm	247,1
97	Berkeliu	^{247}Bk	247,1
98	Californiu	^{252}Cf	252,1
99	Einsteiniu	^{252}Fs	252,1
100	Fermiu	^{257}Fm	257,1
101	Mendeleviu	^{256}Md	256,1
102	Nobeliu	^{259}No	259,1
103	Lawrenciu	^{260}Lr	260,1

Valorile prezentate în acest tabel au un nivel de încredere față de ultima cifră de ± 1 sau mai bun față de cele patru cifre semnificative, cu excepția a cinci elemente pentru care sînt indicate incertitudini mai mari. Fiecare element care nu are nici un izotop stabil și nici o compoziție izotopică naturală caracteristică, este reprezentat în acest tabel printr-un radioizotop cunoscut în mod obișnuit și identificat prin numărul său de masă (printr-un exponent ce precede simbolul chimic) și masa sa atomică relativă în coloana greutăților atomice.

Tabelul a fost realizat de prof. N. N. Greenwood și dr. H. S. Peiser din partea Comitetului pentru învățămînt chimic al Uniunii Internaționale de Chimie Pură și Aplicată (IUPAC) consultînd Comisia pentru greutăți atomice și abundențe izotopice a IUPAC (II, 1).

Publicat cu permisiunea IUPAC, materialul de față reprezintă o prelucrare oficială în limba română a articolului publicat în limba engleză în revista *Chemistry International*, 1988, **10**, nr. 3, pag. 94.

Traducere și prelucrare a materialului efectuată de dr. doc. D. I. Marchidan. Materialul a fost aprobat de Secția de științe chimice a Academiei Republicii Socialiste România.

noutăți pe meridiane

• conjunctură economică

Creșterea prețului țițeiului, în perspectiva anului 1995

Se cunoaște istoria crizei petrolului din anii 1973 și 1979: se cunosc urmările acestor crize, care au dus la închiderea a 120 de rafinării de petrol numai în S.U.A. și la încetinirea ritmului de creștere a producției industriale în țările importatoare de țiței, la șomaj și la reducerea consumului de energie în toată lumea.

Anii de aur ai consumului de petrol au fost anii 1960—1980. După 1980, consumul țițeiului s-a diminuat, în general, exclusiv în țările socialiste unde consumul prezent de țiței a depășit pe cel dinaintea crizei, dar această tendință nu va continua.

În perioada 1988—1995, se prevede o extindere continuă a consumului de petrol în S.U.A., Europa, țările OECDE și în restul țărilor. Producția va continua să crească în țările OPEC, în timp ce, în toate celelalte zone ale globului, producția va scădea.

La prognozarea volumului consumului de țiței, s-a luat în considerare un ritm anual de creștere de 3% pentru toate țările, exclusiv U.R.S.S. și China, unde ritmul de creștere s-a apreciat la 2%/an. Această apreciere pare a se apropia de realitate, deoarece în anul 1985/1986, S.U.A. a cunoscut o rată de creștere a consumului de petrol de 3,1%, Europa Occidentală de 3,6%, China de 11,0% și țările socialiste, global, de 1,9%.

Pentru următorii 10 ani, cererea de țiței va fi mai greu de satisfăcut, deoarece nu se cunosc suficient de bine posibilitățile de satisfacere a necesarului.

Țările OPEC rămîn factorul dominant pentru aprovizionarea lumii cu țiței. În perspectivă, se consideră că cererea de țiței va fi egală cu producția; consumul va crește pînă în anul 1990, după care va începe să scadă. Aceasta corespunde declinului zăcămintelor din Marea Nordului și o posibilă reducere a producției de țiței din Mexic. Trebuie ținut seama, însă, de faptul că sînt posibile descoperiri de noi zăcăminte de țiței în întreaga lume. Majoritatea rezervelor de țiței sînt situate în Orientul Mijlociu, cele mai multe dintre ele fiind controlate de OPEC. Tabelul 1 arată faptul că OPEC-ul are capacitatea să-și crească producția de țiței.

Tabelul 1

CAPACITATEA DE EXTRACȚIE ȘI PRODUCȚIA ȚIȚEIULUI ÎN ȚĂRILE OPEC, mil. barili/zi

Țara	Capacitate	Producție
Arabia Saudită	12,5	5,1
Iranul	7,0	1,9
Venezuela	2,6	1,8
Irakul	4,0	1,7
Indonezia	1,8	1,4
Emiratele Arabe	2,6	2,2
Nigeria	2,5	1,5
Alții	8,5	4,2
Total	41,5	19,8

Raportul între potențialul de producție al țărilor OPEC și al celorlalte țări este redat în tabelul 2. În ceea ce privește exportul de țiței al țărilor OPEC, se apreciază că, pînă în anul 1989, acesta se va situa într-o zonă de recesiune, după care exportul va crește, concomitent cu creșterea prețului țițeiului. După anul 1989, exportul (ca volum) va atinge 25 mil. barili/zi (1 250 mil. t/an), prețul va atinge maximumul

Tabelul 2

CAPACITATEA MONDIALĂ DE PRODUCȚIE A ȚIȚEIULUI, mil. barili/zi

Zona	Capacitatea instalată	Capacitatea efectivă
OPEC	41,4	34,4
Țări ne-OPEC	26,2	22,6
Alte țări	18,5	14,8
Total	88,1	71,8
Cerere actuală	—	59,9

în perioada 1990—1994, perioadă care va corespunde utilizării maximale a capacității de extracție instalate.

Prețul țițeiului va influența și prețul materiilor prime petrochimice în perioada de după anul 1990. Astfel, una din principalele materii prime petrochimice este nafta. În prezent, disponibilul de nafta este de 733 mil. t/an în întreaga lume. Din această cantitate, 3/4 se consumă drept combustibil, în special sub formă de benzină și produse de distilare medie. Din cantitatea de nafta consumată în industrie, 24% se regăsește, ca materie primă, în industria petrochimică, 13% se transformă în hidrocarburi aromatice și 11% se pirolizează cu abur, pentru obținerea olefinelor.

În perspectivă, se va accentua concurența între sectorul petrolier și cel al rafinării pentru prelucrarea naftei. Se anticipează, în acest sens, o creștere a cererii de nafta pentru reformare, în următorii ani, se va cere o nafta mai ușoară decît cea existentă în prezent, impusă de noile tehnologii cu care se prelucrează, în special, fracțiunea C_6, din care se obțin benzine și se valorifică mai bine capacitatea de prelucrare a rafinăriilor.

În domeniul olefinelor, nafta va domina materiile prime pentru piroliză pînă în anul 2000, și după acest an. Dar ritmul de solicitare a naftei va fi mult mai lent decît ritmul de creștere a necesarului de LPG — materie primă pentru procesul de piroliză.

Fabricarea amoniacului și a metanolului poate solicita unele cantități de nafta, dar acestea nu vor modifica esențial scenariile de distribuție a naftei.

Gazele naturale lichefiate-LPG. Cantitatea de etan, propan și butan produse în toată lumea reprezintă 144 mil. t/an, din care 20% se dirijează către industria petrochimică și, în special, pentru obținerea olefinelor (mai ales în S.U.A.). Se remarcă tendința de a limita presiunea de vapori a LPG, ceea ce se traduce, în compoziție, printr-o creștere a cantității de C_4, apărînd astfel disponibilități de C_4 pentru industria petrochimică.

Între anii 1985 și 1986, cantitatea de LPG produsă a crescut cu 2 mil. t., excesul de capacitate fiind prezent pînă în anul 1990.

Se accentuează preocuparea de transformare a C_3 în propilenă prin procese catalitice, procese existente deja în practica industrială.

În domeniul produselor aromatice, există posibilități de dezvoltare a unor noi metode de ciclizare a parafinelor ușoare (ca LPG, de exemplu) la produse aromatice. Această tehnologie se așteaptă să devină operatorie în următorii 10 ani.

Gazul natural. În prezent, 1,3 trilioane m^3 gaze naturale se produc în întreaga lume. Numai 6% din volumul gazelor extrase se utilizează în industria chimică; 1% la fabricarea etanolului și 5% la sinteza amoniacului.

Există tehnologii de transformare a gazului metan direct în etilenă ce vor face ca, în viitor, gazul metan să devină principala materie primă pentru obținerea olefinelor și hidrocarburilor aromatice: încă înainte de sfîrșitul acestui secol, se așteaptă să se concretizeze în industrie această filieră tehnologică.

Concluzii

— în perioada 1986—1995, va crește disponibilitatea hidrocarburilor;

— competiția dintre sectorul petrochimic și cel energetice pentru hidrocarburile disponibile poate fi cîștigată de petrochimie;

— modelele tradiționale de materii prime — hidrocarburi fosile — vor rămîne neschimbate, încă mult timp;

— utilizările LPG vor cunoaște o diversificare mult mai largă decît în cazul naftei, în aceeași perioadă;

— gazul metan — materie primă pentru obținerea olefinelor — va fi acceptat spre finele acestui secol și după anul 2000;

— prețul hidrocarburilor va crește proporțional cu cererea;

— concomitent cu creșterea prețului hidrocarburilor fosile, va crește și prețul produselor petrochimice;

— raportul dintre hidrocarburile fosile consumate în petrochimie și în energetică se va deplasa în favoarea industriei petrochimice;

— cărbunele, alternativă a hidrocarburilor naturale, poate fi luat în considerare în următorii 20 de ani.

Hydrocarbon Processing, feb. 1988, 67, nr. 2, p. 99A.

G.M.

Evoluții pe piețele din NV-Europei ale îngrășămintelor chimice

În anul 1986, producătorii de îngrășăminte chimice din Europa Occidentală se așteaptau — și nu pentru prima dată — la dificultăți pe piața îngrășămintelor chimice, așteptîndu-se chiar la încheierea anului financiar cu pierderi. Dar rezultatul real — pierderi de 0,5 mrd.dolari — a fost mai mic decît se așteaptă; a existat un număr de factori care au influențat și mai influențează piețele Europei de îngrășăminte chimice. În anul 1986, cele mai mari capacități de producție pentru îngrășăminte chimice au fost contractate — în vederea construirii instalațiilor respective — în țările din America Latină, Orientul Mijlociu și în țările socialiste. Aceste capacități suplimentare, combinate cu cererea stagnantă a pieței mondiale, dominarea pieței de către India și R. P. Chineză, au determinat ca prețul ureii și al DAP să se mențină la niveluri foarte scăzute.

Pentru producătorii din Europa Occidentală, scăderea prețului a avut efecte negative, accentuate și de rata de schimb, față de dolarul american, a monedelor europene de schimb. Comparativ cu vîrful înregistrat în anul 1985, valoarea dolarului a scăzut cu 40% în anul 1986, ceea ce a avut ca urmare, nu numai reducerea cîștigului la export, ci chiar o redistribuire a exportului, după relația Occident, pe relația țări în curs de dezvoltare (cu toate problemele legate de disponibilitatea redusă de devize a acestora). În același timp, a crescut mult rolul importului în țările din Europa Occidentală, import efectuat mai ales din S.U.A. Alt factor important manifestat în anul 1986 a fost, fără îndoială, prețul energiei. Scăderea rapidă a prețului energiei pare a fi avut un efect pozitiv asupra producției și vînzărilor de îngrășăminte chimice, dar realitatea s-a dovedit a fi mai complicată decît calculul aparent. În realitate, prețul gazelor naturale din Europa se stabilește în funcție de prețul țițeiului; s-a creat astfel un decalaj artificial între costul îngrășămintelor chimice azotoase produse în Europa, S.U.A. și în alte țări unde raportul preț țiței/gaze naturale s-a stabilit altfel decît în Europa.

Aceste evoluții au avut consecințe severe pentru balanța de import/export a țărilor membre ale C.E.E. Pînă în anul 1985/1986, exportul principalelor țări membre ale C.E.E. a cunoscut un excedent semnificativ asupra importului. După 1985/1986, situația s-a deteriorat brusc, importul excedînd exportului cu aproape 1 mil. t îngrășăminte chimice cu azot. Această situație — considerată anormală — se datorează atît existenței unei supracapacități de producție, cît și faptului că multe instalații sînt vechi și funcționează în condiții neeconomice.

Pe de altă parte, nu trebuie să se uite că pe piața Europei Occidentale se întîlnește un sistem de prețuri unic, și anume, cel stabilit de consumatori, cărora îngrășămintele chimice, prin utilizarea lor, trebuie să le asigure un anumit beneficiu. Se poate concluziona că supracapacitatea mondială de îngrășăminte chimice, deteriorarea raportului de schimb dolar/monede vest-europene, prețul energiei și sistemul învechit de stabilire a prețului îngrășămintelor chimice pe piața Europei au dus la rezultatele negative ale anului 1986.

Piața țărilor membre C.E.E. în anul 1986/1987. Premisele sub care a debutat anul 1987 au fost negative: existența unui preț scăzut la uree, DAP cu dinamică descendentă la preț. Față de aceste premise și față de rezultatele înregistrate anul trecut, producătorii încearcă să contracareze efectele negative ale economiei îngrășămintelor chimice, dar nu reușesc să facă acest lucru din cauza lipsei unei politici concertate. Sînt de evidențiat fuzionări, cooperări în producție și desfacere între principalele firme din zonă, precum Kemira-Carbochimique și Superfos, ICI-NET, AZF-G. P. France etc.

Piața prezintă, deja, unele semne de echilibrare a ofertei cu cererea, prețurile s-au îmbunătățit, atît la uree cît și la DAP. Dacă costul energiei va crește din nou, rezultatele vor rămîne la limita ineficienței pentru exportatorii Europei.

Efectele acțiunilor anti-dumping în anul 1986/1987. Creșterea cantităților de îngrășăminte chimice importate de către țările din Europa Occidentală a fost cauza reducerii volumului producției proprii de îngrășăminte. Importurile în anul 1985/1986 au fost mai mult decît duble față de cele din anul anterior. În anul 1986, s-au inițiat prin intermediul firmei CMC Engrais, aparținînd Comunității Economice Europene, măsuri protecționiste, care au avut în vedere țările: U.R.S.S, R. D. Germană, R. S. Cehoslovacă, R.S.F. Iugoslavia, Libia, Kuwait, Arabia Saudită. Trinidad, Tobago. În prezent, se caută extinderea măsurilor protecționiste și împotriva altui grup exportator de țări și anume: R. S. România, R. P. Ungară, Austria, S.U.A., Venezuela și Malaysia. Chiar dacă aceste măsuri nu sînt agreate de către fermieri și comercianți, ele s-au dovedit a avea efecte benefice pentru producătorii de îngrășăminte chimice autohtoni.

Efectul măsurilor protecționiste nu a fost însă cel scontat. În timp ce importurile de îngrășăminte chimice din primul grup de țări era contingentat, S.U.A. și U.A.N. au putut să-și extindă mult exportul lor, la prețuri competitive, pe piețele Europei, invadînd, practic, piața Franței. În prezent, S.U.A. și U.A.N. pot produce îngrășăminte chimice la prețuri extrem de competitive, dat fiind prețul mai scăzut al gazelor naturale decît în Europa (1 dolar/1 mil. Btu).

Limitele consumului în țările C.E.E. Un număr de factori contribuie la limitarea consumului de îngrășăminte chimice în această zonă. Creșterea stocurilor (deja foarte mari) de cereale, unt și lapte praf, ca rezultat al politicii economice a C.E.E. impune ca nivelul costurilor din agricultură să se mențină la cel mai scăzut nivel.

Pe de altă parte, creșterea exigențelor privind protecția mediului înconjurător pune probleme utilizării îngrășămintelor chimice, deoarece nivelurile atinse și normate de Cd și NO_3 în apa potabilă afectează, atît utilizarea, cît și producția îngrășămintelor chimice. Devine evident că fermierii vor continua să-și optimizeze activitățile proprii: doresc semințe de calitate mai ridicată, practică metode de cultură mai bune, își optimizează utilizarea îngrășămintelor chimice, fie prin creșterea eficacității acestora, fie prin extinderea suprafețelor cultivate și consumarea aceleiași cantități de îngrășăminte chimice (sau în condițiile diminuării necesarului lor).

Consumul de îngrășăminte chimice cu azot a fost, în țările membre C.E.E. într-o ușoară creștere în perioada 1982—1987 (tabelul 1). Importurile vor continua să crească, dar

Tabelul 1

CONSUMUL DE ÎNGRĂŞĂMINTE CHIMICE CU AZOT ÎN ŢĂRILE MEMBRE C.E.E., ÎN PERIOADA 1982—1987, mil. t N

Anul	Consum	Import	Disponibil net pe piaţă
1982/1983	6,081	0,713	5,368
1983/1984	6,303	0,666	5,335
1984/1985	6,401	0.638	5,763
1985/1986	6,514	1,230	5,284
1986/1987	6,819	1,420	5,399

această creştere va fi compensată prin creşterea consumului şi prin accentuarea măsurilor protecţioniste (de tipul anti-dumping) ce vor fi menţinute pînă ce importul nu va fi redus în suficientă măsură pentru a se putea activiza capacitatea proprie de fabricaţie.

Schimbări în viitor. Principalul obiectiv al producătorilor de îngrăşăminte chimice din ţările Europei Occidentale este de a supravieţui în viitor, şi de a prospera, în condiţiile în care constrîngerile ce acţionează asupra producătorilor sînt din ce în ce mai severe. Privită după mărimea costurilor de producţie, industria îngrăşămintelor chimice din Europa Occidentală este competitivă faţă de producătorii de îngrăşăminte chimice cu azot din alte părţi ale lumii. Cei mai mulţi oameni care lucrează în domeniul îngrăşămintelor chimice înţeleg că piaţa Europei este piaţa noastră şi problema principală a viitorului este cum să ne menţinem pe această piaţă. În ciuda unor îmbunătăţiri parţiale din ultimul sezon agricol, este cert că nu s-a ieşit din cercul dificultăţilor. Stabilizarea consumului este un fapt evident, dar a crescut nivelul importului (tabelul 1), cînd 1/5 din potenţialul de producţie al îngrăşămintelor chimice cu azot poate fi disponibil pentru export.

Pe de altă parte, conducerea unităţilor de produs îngrăşăminte chimice, obişnuită din trecut cu creşterea continuă a volumului producţiei, va menţine această tendinţă, valorificînd mai bine capacităţile de fabricaţie existente.

Se va manifesta necesitatea închiderii unor instalaţii de producţie echilibrîndu-se, astfel, balanţa dintre ofertă/cerere pe piaţa Europei Occidentale.

Nu se consideră a avea succes atît măsuri individuale ale firmelor, ce vor găsi posibilităţi de utilizare mai deplină a capacităţilor instalate. Trebuie urmărită o politică naţională a ţărilor C.E.E., care să ţină seama, în primul rînd, de o concepţie unică în domeniul preţurilor îngrăşămintelor chimice. Este evident că, nici în viitor, nu trebuie să se renunţe la măsuri protecţioniste (anti-dumping) luate împreună de autorităţile guvernamentale şi de cele ale C.E.E.

Trebuie, de asemenea, înţeles faptul că reducerea costurilor de operare este esenţială pentru supravieţuire.

O altă constatare este aceea că îngrăşămintele chimice sînt privite, din ce în ce mai mult, ca produse chimice periculoase pentru mediul înconjurător şi sînt cauza supraproducţiei de produse agricole din ţările C.E.E.

Se consideră că relaţia îngrăşăminte chimice — alimente este mai importantă decît relaţia îngrăşăminte chimice — mediu înconjurător, dar opinia publică poate avea altă părere, ceea ce va influenţa viitorul industriei îngrăşămintelor chimice. În final, să nu se uite importanţa calităţii pentru viitorul îngrăşămintelor chimice, şi mai ales problemele ce le impune protecţia mediului înconjurător. De exemplu, acurateţea împrăştierii îngrăşămintelor chimice este puternic dependentă de calitatea acestora. Acurateţea împrăştierii afectează atît calitatea mediului înconjurător, cît şi economicitatea aplicării.

Fertilizer International, nr. 288, febr. 1988, p. 21.

G.M.

Evoluţia producţiei de bioxid de titan

Caracteristic producţiei de TiO_2 este creşterea volumului acesteia, aşa cum se poate observa din datele tabelului 1. Faţă de această capacitate de producţie, producţia şi consumul sînt la nivelul de 2 214 mii t TiO_2 în anul 1985 şi, preconizat, la 2 537 mii t, în anul 1991. Europa Occidentală a consumat 582 mii t în anul 1975, consumul urmînd a creşte la 638 mii t în anul 1991. În aceeaşi perioadă, consumul TiO_2 în S.U.A. a fost de 765 mii t, respectiv 849-estimări pentru 1991. Principalele firme producătoare din lume sînt cele din tabelul 2;

Tabelul 1

CAPACITATEA DE PRODUCŢIE A TiO_2, mii t

	1985	1991, estimări
Total capacitate	2 407	2 688
din care:		
Europa Occidentală	806	941
S.U.A.	747	747

Tabelul 2

PRINCIPALII PRODUCĂTORI MONDIALI DE TiO_2

Firma	1986		1991—estimări	
	mii t	%	mii t	%
Total mondial	2 407	100	2 688	100
din care:				
Dupont de Nemours	472	20	602	22
Tioxyde	385	16	385	16
SCM	295	12	305	11
NL Industries	251	10	269	10
Kemira Oy	161	7	161	6
Isihar	119	5	152	6
Bayer AG	134	6	134	5

Tabelul 3

STRUCTURA CONSUMULUI DE TiO_2 ÎN S.U.A., ÎN ANUL 1985

Domeniul de utilizare	%
Lacuri şi coloranţi	50
Hîrtie	23
Materiale plastice	15
Alte utilizări (ceramică, textile, dale pardoseală etc.)	12

o caracteristică a acestor producători (în afara concentraţiei producţiei) este aceea că majoritatea firmelor producătoare se bazează pe tehnologii proprii. De adăugat că există o dinamică a tehnologiilor, determinată nu numai de reducerea continuă a costurilor de fabricaţie, dar, mai ales, de considerente de protecţie a mediului înconjurător, cunoscîndu-se caracterul puternic poluant al fabricaţiei TiO_2.

Principalele domenii de utilizare a acestui pigment (tabelul 3) sînt în industria lacurilor şi vopselelor şi la fabricarea hîrtiei. Instalaţiile industriale se consideră a avea o capacitate unitară, optimă economic de 87 100 t/an. Pînă în anul 1992, vor mai intra în producţie încă 9 instalaţii de fabricaţie a TiO_2 pe

baza procesului tehnologic al clorului, tehnologia cu clor reprezintă deja 27% din totalul producției mondiale obținute în prezent. Capacitatea de producție totală a celor 9 instalații va fi de 326 500 t/an.

Din totalul producției de TiO_2, utilizările ca pigment reprezintă 71%.

Chemische Technik, nr. 40, febr. 1988, p. 93.

G.M.

Noi investiții și modernizări de instalații chimice în R. P. Chineză

O instalație de produs LLDPE, cu capacitatea de producție de 60 000 t/an, va fi realizată prin colaborare între firmele M. W. Kellogg din S.U.A. și Sinopec din R. P. Chineză. Amplasarea se va face în localitatea Lanzhou, echipamentul urmînd a fi produs în R. P. Chineză. Ingineria de bază va fi oferită de firma Kellogg, proiectarea de detaliu se va efectua de către firma Sinopec.

Tehnologia instalației de LLDPE se bazează pe procedeul British Petroleum Chemicals Ltd.; instalația industrială va fi pusă în funcțiune în anul 1990 și va fi prima instalație din R. P. Chineză care va funcționa cu o tehnologie avansată de obținere a LLDPE în fază gazoasă și cu reactor ce funcționează în pat fluidizat.

Firmele Kellogg și Sinochem au format firma Sinockellogg Engineering Co., care este implicată și în modernizarea unei instalații de sinteză a amoniacului, amplasată la Dong Ting, care are capacitatea de 1 000 t/zi.

Firma Sinopec (China Petro-Chemical International Co) a contractat cea de-a doua instalație DEMEX necesară completării profilului rafinăriei de țiței din localitatea Luoyang. Instalația are la bază tehnologia UOP și are ca obiectiv să prelucreze reziduuri de țiței cu conținut ridicat de metale grele. O instalație similară a fost contractată anterior, de UOP, cu firma chineză Guangzhou Petrochemical Works.

Cu această instalație, se va prelucra 800 000 t reziduuri de la faza de prelucrare în vacuum: înainte de a le trimite (fracțiunile astfel prelucrate) la faza de cracare catalitică, pentru a se obține benzină și distilate medii. În final, rezultă și amestecuri de asfaltene, ca produs rezidual.

Instalația DEMEX încorporează faza de recuperare cu solvenți, în condiții supercritice, ceea ce dă posibilitatea minimizării volumului investițiilor și a consumurilor tehnologice.

Hydrocrabon Processing, febr. 1988, 67, nr. 2, p. 24.

G.M.

Îngrășăminte chimice cu micronutrienți, în Franța

Conform ultimelor estimări, piața micronutrienților din Europa se așteaptă să crească considerabil. Această piață atinge, sau chiar a atins volumul și valoare comparabilă cu cea a Americii de Nord. La nivelul anului 1990, cererea va reprezenta 45 000 t Zn, 40 000 t B, și Mg, 25 000 t Fe, 13 000 t Cu și 5 000 t Mo.

Dintre țările membre CEE, Franța are producția agricolă cea mai ridicată și este cel mai mare consumator de îngrășăminte chimice. Dintre firmele ce produc micronutrienți, SCPA (cunoscută și în industria potasiului) este, probabil, cea mai avansată în domeniu.

Firma SCPA se ocupă de fabricarea îngrășămintelor chimice de circa 50 de ani și și-a dezvoltat, în cadrul acestui profil de fabricație, o linie suplimentară, pentru obținerea de îngrășăminte de tipul PK și cu Mg.

La începutul anilor '70 au apărut primele cereri pentru micronutrienți în Franța; firma SCPA era cunoscută pentru preocupările sale în domeniul îngrășămintelor. De exemplu, în studierea eficienței sorturilor de NPK, nu se putea explica creșterea acestei eficiențe la un moment dat decît dacă se considera legătura sinergetică dintre NPK și prezența altor substanțe nutritive în sistem, precum Mg, S și alte elemente chimice.

Primul nutrient din această categorie a fost oferit pieței în anul 1972; astăzi se produc mai mult de 25 de sortimente pe bază de Cu, B, Fe, Mg, Mo, Zn, toate în formă lichidă, pulbere și sub formă granulată.

Mult timp, aplicarea micronutrienților era considerată un remediu împotriva bolilor plantelor; astăzi, însă, se consideră această aplicare ca mijloc eficace de creștere a randamentului recoltelor. Fermierii cer astăzi să li se aplice pe terenul arabil toate substanțele nutritive de care plantele au nevoie în procesul creșterii lor.

Volumul fizic al micronutrienților este mai redus decît cel al îngrășămintelor chimice convenționale. De exemplu, dozele aplicate de îngrășăminte chimice cu azot sînt de ordinul a 200 kg/ha, cele pe bază de Zn de 450—1000 g/ha. Pentru Mo, doza maximă este de 20 g/ha, deci de 10 000 ori mai mică decît în cazul îngrășămintelor cu azot, ceea ce explică volumul mai mic al micronutrienților.

Structura de fabricație este influențată de necesarul de micronutrienți, în continuă modificare, a unui teren arabil (în funcție de natura recoltelor ceea ce face dificilă o prognoză pe tipuri de produse, în perspectivă.

Se estimează că, pe piața Franței, se găsesc în prezent 200 de tipuri de produse cu micronutrienți, distribuite de 30 de firme. În condițiile Franței, aplicarea corectă a micronutrienților costă între 100—400 FF pe hectar.

Fertilizer International, nr. 259, mart. 1988, p. 17.

G.M.

Creșterea producției îngrășămintelor chimice în R. P. Chineză

R. P. Chineză — cea de-a treia țară producătoare de îngrășăminte chimice din lume — va realiza 85 mil. t substanțe nutritive în anul 1988, cu 5% mai mult decît în anul 1987, cînd producția a atins volumul de 80,64 mil. t.

Consiliul de Stat a cerut să se ajungă la o capacitate de producție de 100 mil. t îngrășăminte chimice în următorii ani și 120—130 mil. t în anul 1990 și în anul 2000. În acest sens, au fost planificate capacitățile ce vor fi puse în funcțiune în următorii 12 ani.

Principala carateristică a producției de îngrășăminte chimice din R. P. Chineză este deplasarea sortimentală către sortul de îngrășăminte compoundate a cărui pondere va crește de la 1%, în prezent, la 30% în anul 1990.

Evident, în cadrul planului general de creștere a volumului producției de îngrășăminte chimice, sînt prevăzute creșteri însemnate ale tipurilor de îngrășăminte fosfatice și potasice.

Se urmărește ca R. P. Chineză să atingă gradul de autosatisfacere a necesarului propriu de îngrășăminte chimice. Recent, China a încheiat o înțelegere cu Tunisia, pentru realizarea unei instalații de obținere a îngrășămintelor chimice fosfatice în Tunisia, care va trimite în R. P. Chineză o parte din producția sa. Necesarul de îngrășăminte are în vedere obținerea unei recolte de cereale de 410 mil. t în anul 1988, cu 10 mil. t mai mult decît în anul 1987.

Fertilizer International, nr. 261, mai 1988, p. 5.

G.M.

• tehnico-științifice

Probleme ale depozitării fosfogipsului

Producerea acidului fosforic prin procedeul umed se bazează, în realitate, pe reacția:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2H_3PO_4 + 3CaSO_4$$

Reacția aceasta se petrece, în principal, prin contactarea rocii fosfatice cu acid sulfuric și separarea, prin filtrare, a acidului fosforic rezultat și îndepărtarea din proces a fosfogipsului-deșeu.

Depozitarea fosfogipsului pune probleme dificil de rezolvat, din cauza cantităților mari ce rezultă din industrie și a implicațiilor ce le are depozitarea pentru protecția mediului înconjurător. De pildă, depozitul de fosfogips din Florida-S.U.A. va ajunge la sfîrșitul acestui mileniu la aproape 1 mrd. t.

Din proces, fosfogipsul rezultă sub forme cristaline diferite, în funcție de temperatură și concentrația în P_2O_5. Important este și conținutul de sulfat liber cu care iese din reacție. Sub formă de dihidrat ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) sau hemihidrat ($CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$), fosfogipsul se obține din procesele de fabricare a acidului fosforic prin procedeul umed. Compoziția tipică a fosfogipsului este cea din tabelul 1. Principalele impurități sînt: acizii (P_2O_5-derivați), fluorul, metalele toxice și cele radioactive.

Aciditatea reziduală se datorează, îndeosebi, urmelor de P_2O_5 prezente în apa de cristalizare. Din acest motiv, apele reziduale separate din masa de fosfogips pot și trebuie să fie reciclate în procesul tehnologic de obținere a acidului fosforic, fiind periculos să fie descărcate în apele de suprafață.

În timpul fabricării acidului fosforic, 30% din conținutul fluorului din rocă fosfatică este pierdut, ca reziduu. În timpul depozitării fosfogipsului, emisiile de F din masa acestuia sînt necontrolabile.

Tabelul 1

COMPOZIȚIE TIPICĂ A FOSFOGIPSULUI, %

Componentul	Dihidrat	Hemihidrat	Hemidihidrat
CaO	32,50	36,9	32,20
SO_3	44,00	59,3	46,50
P_2O_5	0,65	1,5	0,25
F	1,20	0,8	0,50
SiO_2	0,50	0,7	0,40
Fe_2O_3	0,10	0,1	0,05
Al_2O_3	0,10	0,3	0,30
MgO	0,10	—	—
H_2O	19,0	9,0	20,0
Randament $t_{fosfogips}/t_{P_2O_5}$	4,9	4,3	4,9

Prezența uraniului și a elementelor lui de descompunere este de mult timp remarcată în compoziția fosfogipsului. Uraniul conținut inițial în roca fosfatică este distribuit astfel:

— în masa de acid fosforic, ca U, Th^{230}, Pb^{210};

— în masa de fosfogips, ca Ra^{226}, Po^{210}, U (urme).

O compoziție tipică pentru o rocă fosfatică provenită din Florida—S.U.A. conține 20—30 pCi/g Ra^{226} cu un echivalent de γ-radiație de 30 urem/h la 1 m distanță de suprafață. Degajările de radon sînt de ordinul a 20—30 pCi/m².s.

Conținutul real de Ra este de 5 ori mai mare decît CMA aprobat pentru statul Florida, CMA care este stabilit la 5 pCi/g, conform prevederilor Comittee of the Conference of Radiation Control Programme Directors Inc., prevederi regăsite de altfel în normele recent stabilite sub forma de „Regulation and Licensing of Natural Occuring Radioactive Substances".

Conform accepțiunii formulate de U. S. Environmental Protective Agency, fosfogipsul nu este un material periculos sau toxic.

Haldele de fosfogips se formează din șlamul provenit din procesul de fabricație. Haldele sînt astfel organizate încît apele ce se separă din acestea să poată fi recirculate în proces, iar apele freatice să nu poată fi contaminate. Infiltrațiile în sol, din zona haldei trebuie colectate și recirculate.

La alegerea terenului pentru organizarea haldei de depozitare, proiectanții trebuie să țină seama de următoarele elemente:

— înălțimea haldei depinde de structura solului și de rezistența acestuia;

— în structura solului, prezența stratului de argilă este obligatorie ca strat de etanșeizare și de protecție a apelor freatice. Prezența calcarului în structura solului face ca acesta să fie ușor corodat, formînd canale pentru poluarea apelor freatice. În Florida, înălțimea haldelor de fosfogips a ajuns la 60 m (la firma Gardinier Inc.); unghiul de taluz este de 45°;

— la dimensionarea sistemului de colectare a apelor, trebuie ținut seama de debitul apelor de ploaie și de capacitatea de depozitare — recirculare a acesteia. Cînd recircularea nu poate prelua tot debitul accidental de apă, trebuie prevăzute sisteme de tratare chimică a excedentului de apă.

Există o practică comună tuturor fabricanților de acid fosforic, de a se recurge la o rețea de sonde în jurul haldei, pentru a se controla eventualele contaminări ale solului. O rețea de puțuri ajută la colectarea și îndepărtarea apelor contaminate. Puțurile au rolul și de a dirija circulația efluenților lichizi din sol, prin fixarea nivelului apei în aceste puțuri (nivel maxim la periferia sistemului, nivel minim lîngă haldă).

La baza haldei, trebuie, uneori, construite diguri de rezistență și de impermeabilizare. Aceste diguri fac parte din proiectul de drenaj.

Sondele de interceptare a scurgerilor accidentale se sapă în afara perimetrului haldei, obiectivul urmărit fiind protecția stratului de apă freatică.

Cînd se realizează sistemul de diguri, stratul de argilă din interiorul acestora este obligatoriu, pentru asigurarea etanșeității. Există mai multe tehnici de construcție a acestor bariere de protecție. De exemplu, argila poate fi tratată prin pulverizare, umezire, amestecare și prin compactare. Cînd sursa de argilă nu este disponibilă, se recurge la straturi artificiale impregnate cu polimeri sau alte materiale sintetice.

Phosphorus & Potassium, nr. 153, ian-febr, 1988, p. 25.

G.M.

Fosfor și acid fosforic de înaltă puritate

Cea mai mare parte din fosforul de înaltă puritate produs în industrie este utilizată ca materie primă la fabricarea semiconductorilor, în combinație cu alte elemente din grupele III—IV, din Tabloul periodic al elementelor, ca GaP, InP etc. În același scop, este utilizat și acidul fosforic de înaltă puritate. Pentru ambele materiale, au fost elaborate caracteristici de calitate foarte exigente.

Fosforul roșu de înaltă calitate. Pentru ca fosforul roșu să poată fi folosit în industria semiconductorilor, el nu trebuie să fie numai pur chimic, dar trebuie să aibă și un anumit comportament în timpul evaporării. Fosfidele policristaline își cresc ponderea în masa de fosfor în timpul încălzirii fosforului într-o fiolă de sticlă, la temperatura de circa 500°C, în scopul creșterii presiunii necesare transformării P pe suprafața metalului pe care urmează a fi plasat.

Principalele proprietăți ale fosforului alb și roșu sînt redate în tabelul *1*.

Există mai multe metode pentru obținerea fosforului roșu de înaltă puritate. Dar toate aceste metode presupun existența fosforului alb de înaltă puritate. Fosforul alb, la rîndul său, poate fi obținut pe mai multe căi:

— din hidrurile sau halidele fosforului. După ce acestea au fost distilate, gazele obținute sînt purificate, descompuse termic sau reduse cu hidrogen, pentru a da, în funcție de temperatura de lucru, fosfor alb sau fosfor roșu. Procedeul prezintă pericol de explozie și de toxicitate, ceea ce explică lipsa de interes pentru această cale de obținere a fosforului de înaltă calitate.

— prin tehnici termice, în care vaporii de fosfor se purifică înaintea formării halidelor. Temperatura de lucru este de 400—800°C, după care are loc distilarea

Tabelul 1

PRINCIPALELE PROPRIETĂŢI ALE FOSFORULUI ALB ŞI ROŞU

Caracteristica	Fosfor alb	Fosfor roşu
Aspect	ceară cristalină	amorf sau cristalin, netransparent, roşu sau violet
Presiunea de vapori	ridicată	mai scăzută
Densitate, g/cm³	1,83	amorf = 2 cristalin = 2,4
Solubilitate în solvenţi organici	solubil	insolubil
Grad de toxicitate	toxic	netoxic
Inflamabilitate (aprindere la)	20°C	la 260°C
Structură	molecule discrete	lanţuri polimerice lungi

produsului. Tehnica aceasta impune existenţa unor materiale de construcţie a aparaturii speciale; amestecul de lichid şi gaz este foarte exploziv;

— printr-un procedeu umed, în care fosforul alb se păstrează aproape de temperatura lui de înmuiere (44°C) şi putînd fi purificat prin filtrare, spălare, distilare. În faza de filtrare, se recurge la cărbune activ, zeoliţi sau catalizatori. La spălare, sînt folosite soluţii alcaline apă, agenţi organici, de tipul:

— apă — apă caldă;

— acizi: azotic, sulfuric, fosforic, polifosforic, oleum, amestecul lor;

— alcalii: NaOH, KOH;

— agenţi organici: diclorbenzen, acetonă — apă, MeNCl — alcool etilic, cloruri organice-apă oxigenată, piridină-apă oxigenată.

Dintre impurităţile prezente în sistem, arseniul, sulful, seleniul sînt dificil de separat, din cauza comportamentului similar cu al fosforului; arseniul este cel mai greu de îndepărtat.

Un număr de tehnici pot fi folosite la determinarea nivelului impurităţilor din compoziţia fosforului roşu. Se preferă, dintre acestea, spectroscopia de masă şi spectroscopia de emisie. Ambele tehnici se bazează pe analiza directă, uşor de practicat la substanţele solide. Dacă fosforul roşu nu este conductor electric, se cercetează depunerea unui strat de argint pe suprafaţa mostrei de analizat, dar rezultatele obţinute nu sînt mulţumitoare, deoarece argintul utilizat în această tehnică, avînd puritatea de 6N, nu este suficient de pur.

Spectroscopia de emisie este o metodă convenabilă analizei substanţelor solide, putîndu-se duce analiza pînă la 6N şi 7N. Nu pot fi aplicate analizele chimice la determinarea nivelului impurităţilor existente în fosfor. Nivelul prezenţei As, Se şi Te este determinat prin spectroscopie de absorbţie atomică. Sulful este determinat cu voltametrul catodic, iar prezenţa Cd, Fe, Si, Sn şi Zn se detectează cu spetroscopul de absorbţie atomică fără flacără. Pe baza acestor metode, a fost întocmit tabelul 2.

Pentru caracterizarea electrică a materialului, cea mai bună metodă este să se realizeze semiconductori din fosfor roşu şi să se testeze aceştia din punct de vedere electric.

În metodologia Rasa Industries, se apelează la tehnica pulverizării mostrei din material policristalin într-un aparat special şi se măsoară proprietăţile electrice cu ajutorul unui spectrometru de masă cu sistem de măsură Van der Pawe. S-a găsit că proprietăţile electrice sînt cel mai puţin dependente de prezenţa indiului (în cazul semiconductorilor realizaţi din fosfor roşu).

Conform metodologiei Rasa Industries, a fost separat P de înaltă puritate, în două sorturi calitative: 6N şi 7N în funcţie de conţinutul în arseniu.

Acid fosforic de puritate foarte înaltă. Calitatea chimicalelor folosite la fabricaţia suporturilor de siliciu (silicon wafers) este de importanţă maximă pentru calitatea componentelor şi a circuitelor cu caracteristici electrice constante.

Caracterizarea „silicon wafers" poate fi făcută prin particule sau prin film.

Pentru îndepărtarea particulelor de impurităţi din substanţele de calitate electronică (electronics grade) se poate recurge la filtrarea prin membrane ce au diametrul porilor de 0,2 μ şi care se găsesc pe piaţă. Pentru îndepărtarea impurităţilor ionice, a impurităţilor solubile sau a celor organice, nefiltrabile, nu sînt dezvoltate tehnici sau mijloace general valabile. Efectele acestor substanţe contaminante sînt diferite: contaminanţii organici depuşi pe suprafaţa dispozitivelor pot cauza polarizarea acestora şi devierea ionică (ionic drift) prin transportul protonilor: ionii alcalini sînt cauza pierderilor pe suprafaţă (surface leakage drift), iar metalele grele pot afecta viaţa produselor, conductibilitatea de suprafaţă (surface conduction) şi alţi parametri ai dispozitivelor electronice.

În acest cadru, o atenţie deosebită trebuie acordată acidului fosforic de puritate ultraînaltă, care trebuie să se caracterizeze printr-o concentraţie scăzută în elemente contaminante ionice cum sînt alcaliile şi metalele grele.

Producţia şi metodele de control al calităţii. Sînt mai multe metode posibile de obţinere a acidului fosforic de puritate ultraînaltă folosit pentru „pattern etching"-ul filmelor de Si_3N_4 sau al filmelor de aluminiu, în tehnologia bipolară şi MOS:

— purificarea fosforului elementar comercial, urmată de oxidarea cu aer şi absorbţia ulterioară a oxidului de fosfor în apă;

Tabelul 2

SPECIFICAŢIE DE CALITATE PENTRU FOSFORUL ROŞU (METODA DE DETERMINARE RASA INDUSTRIES)

Impuritatea	Concentraţii maxime admise		Metoda*	Limita determinării, p.p.m.
	6N	7N		
As	0,2	0,05	1	0,05
Cd		—**	3	0,01
Cu		—	3	0,05
Fe	—	—	3	0,1
S	—	—	2	0,1
Se		—	1	0,05
Si	—	—	3	1,0
Sn		—	3	0,1
Te		—	1	0,1
Zn	—	—	3	0,08

Notă:

* — prin spectroscopie de absorbţie atomică; — voltametru catodic; — spectrofotometrie de absorbţie atomică fără flacără;

** -nedecelat.

Tabelul 3

COMPARAREA CALITĂȚII ACIDULUI FOSFORIC ULTRAPUR ȘI DE CALITATE ELECTRONICĂ

Impuritatea	Nivel maxim admis		Metoda de analiză*	Limita de decelare, p.p.m.
	calitatea electronică	calitatea ultrapusă		
As	0,1	0,05	2	0,05
Cu		0,01	1	0,01
Fe	3,0	0,03	1	0,03
Mn	0,5	0,01	1	0,01
Ni	1,0	0,01	1	0,01
Na	0,2	0,05	3	0,05

Notă:

* *1* — spectrofotometrie de absorbție atomică fără flacără; *2* — spectrofotometrie de absorbție atomică la generarea hidridei; *3* — spectrofotometrie de emisie în flacără.

— purificarea oxidului de fosfor obținut din fosfor comercial și absorbția lui în apă;

— purificarea acidului fosforic.

Conform metodologiei Rasa Industries, se purifică acidul fosforic recurgîndu-se la apă deionizată, filtrată (pe filtre cu porii avînd diametrul de 0,2 μ și aer filtrat (diametrul porilor materialului de filtrare este tot de 0,2 μ). Se alege cu grijă materialul din care se confecționează apratura de purificare.

Calitatea acidului fosforic ultrapur este mai ridicată decît a aceluiași acid de calitate electronică disponibil pe piață, așa cum rezultă, de altfel, și din datele tabelului 3.

După ce, în anul 1967, Rasa Industries a produs fosfor roșu de înaltă puritate, firma și-a extins nomenclatorul de fabricație cu alte procedee înalt performante ca galiu (6-7N), indiu (6-7N), oxidul de bor, ca element de încapsulare pentru compoundurile semiconductoare, $GeCl_4$, $POCl_3$ necesar tehnologiei fibrelor optice, semiconductori pe bază de siliciu etc.

Phosphorus & Potassium, nr. 1.3, ian — febr. 1988, p. 29.

G.M.

Materiale ceramice folosite în construcția instalațiilor de fabricare a acidului sulfuric

Odată cu introducerea oțelului inoxidabil special, de tipul Saramet și Sandvik, sînt de așteptat mai multe modificări în natura materialelor rezistente la coroziune și abraziune, utilizate în industria chimică.

Firma Accrington Brik and Tile Co. Ltd. din Marea Britanie produce materiale rezistente la acțiunea produselor chimice, de 50 de ani. În anul 1985, o nouă instalație a început să producă ceramică specială.

Instalația încorporează ultimele noutăți în domeniul controlului cu ajutorul microprocesoarelor, considerîndu-se că aceasta este cea mai modernă instalație din lume.

În această instalație, prepararea materiei prime — silicea și alumina — se face într-o fază separată de faza de fabricare, mărunțirea în trepte asigură o finețe a materiei prime de 90%, trecere prin sita de 300 microni. Conținutul de umiditate al materialului mărunțit este de 4—6%; prin amestecare cu apă, acest conținut se ridică la 12%, operație ce se execută înainte ca materialul să fie transferat la depozitare.

Timp de 24 h, are loc maturarea argilei, apa se omogenizează în masa materialului și-i îmbunătățește plasticitatea.

O cantitate suplimentară de apă se adaugă pe sita de alimentare, înainte ca argila să treacă la extruder.

La faza de extrudare, argila este comprimată și forțată să treacă printr-o duză, după ce este degazată în vacuum și i se reglează conținutul în umiditate la 18%.

Argila extrudată este tăiată cu o sîrmă, sub formă de cărămizi care sînt depozitate pe palete, înainte de a fi trimise la uscare.

Uscarea se face cu căldură reziduală, provenită de la un cuptor, suplimentată cu un arzător secundar. Cărămizile rămîn în uscător timp de 72 h, într-o atmosferă strict controlată. Aici, umiditatea cărămizilor se reduce la 1%, după care acestea se transferă într-un cuptor-tunel, unde rămîn 120 h.

Profilul temperaturii în această fază tehnologică este asigurat de fluxul de căldură provenit de la arzătoarele amplasate pe partea laterală a tunelului și pe partea de sus a acestuia. Viteza de deplasare a vagoneților este pusă în legătură cu profilul spațial al temperaturii.

Toți parametrii de operare sînt optimizați pentru asigurarea calității produsului. Produsul final este preluat de pe vehiculele din tunel, depus pe paleți acoperiți cu polietilenă contractibilă și apoi ambalați în hîrtie în vederea exportului.

O instalație nouă produce cărămizi de un profil special, obținute prin îmbinarea operațiilor de extrudare, presare și tăiere cu fasonarea manuală.

O analiză chimică medie a cărămizilor obținute la instalația din Anglia este redată în tabelul 1. După vitrifiere, proprietățile fizice, determinate conform standardului ASTM C-279 tip L sînt cele din tabelul 2.

Tabelul 1

COMPOZIȚIA CHIMICĂ A CĂRĂMIZILOR CERAMICE, %

Component	Conținut total
SiO_2	62,5
Al_2O_3	21,2
Fe_2O_3	7,5
MgO	2,1
K_2O	3,7
TiO_2	1,0
Na_2O	1,0

Aceste proprietăți fac ca materialul ceramic să fie indicat a fi folosit în industria acidului sulfuric.

În această industrie, pirita și sulful se depozitează, de obicei, în buncăre deschise, construite din ciment armat. Pardoseala buncărelor se acoperă cu plăci ceramice cu grosimea de 73 mm. Rostul dintre plăci este etanșat cu rășină epoxi; lățimea rostului este de 2—3 mm.

Buncărele de alimentare au caracteristică o mișcare continuă a materialului care erodează suprafața interioară a utilajului. Această erodare este amplificată de procesul de coroziune, specific concentratelor piritice. Prin placarea acestor tipuri de utilaje (inclusiv a gurilor de alimentare) cu plăci ceramice și cărămizi, ambele probleme (ale eroziunii și coroziunii) pot fi rezolvate.

Șlamul de pirită conține pînă la 70% substanțe solide, care sînt extrem de abrazive: protecția convențională se face cu cauciuc. Dar acest tip de protecție

Tabelul 2

PROPRIETĂȚILE FIZICE ALE CĂRĂMIZILOR VITRIFIATE

Parametru	Valoare	Standard
Densitate în vrac, t/m³	2,4	ASTM C—20
Absorbția apei, %	0,8	ASTM C—20
Solubilitate în acid, %	5,5	ASTM C—279
Rezistență la compresiune, kg/cm²	1 200	ASTM C—133
Modulul la rupere, kg/cm²	250	ASTM C—67

poate fi uşor deteriorat prin defectarea agitatorului, ca urmare a fenomenului de sedimentare a piritei etc. Pentru evitarea acestui risc, se preferă protecţia pereţilor interiori ai tancurilor de depozitare cu plăci ceramice care, preferenţial, se depun pe fundul vasului şi pe pereţii laterali pe o înălţime de 0,5 m.
În zonele cu sulf topit (temperaturi de peste 145°C), unde topirea se face cu ajutorul aburului, betonul armat al utilajului sau oţelul calmat se acoperă cu cărămizi ceramice pe o grosime de 50—57 mm. Mortarul folosit în acest caz este silicatul de potasiu.
Cenuşa rezultată din procesul de prăjire a piritei este răcită prin introducerea cenuşii fierbinţi într-un rezervor umplut cu apă. Acest utilaj este confecţionat din oţel carbon, protejat cu o foaie de cauciuc şi un strat de cărămizi ceramice, care asigură protecţia necesară împotriva coroziunii, diferenţelor de temperatură şi abraziunii.
Ca scrubere pentru gaz, cele mai eficiente sînt de tip Venturi; acestea domină instalaţiile de recuperare a SO_2/SO_3 din industria metalurgică. Tuburile Venturi se confecţionează din oţel protejat cu o foaie rezistentă de FRP, Pb sau teflon peste care se depune un strat de cărămizi ceramice, ca protecţie împotriva eroziunii şi coroziunii. În partea de sus, unde se manifestă şocurile termice, se adaugă un strat de cărămizi refractare. Acestea se îmbină şi se lipesc cu răşini furanice.
Turnurile de contact pentru uscarea gazelor, absorbţie intermediară, absorbţie finală etc. sînt realizate din oţel şi acoperite cu mastic (picora), după care se depune o membrană de teflon şi, în sfîrşit, un strat de cărămizi ceramice. Dispunerea acestor cărămizi este astfel făcută încît evită dilatarea termică a acestora, mortarul folosit fiind silicatul de potasiu, caracterizat prin rezistenţă bună în timp şi nu este spălat de către apă, chiar dacă el este solubil în aceasta. Pompele Lewis, anexe ale rezervoarelor de acid, se racordează la vasul de alimentare prin tronsoane de oţel turnat; rezervorul este realizat identic cu turnurile de contact.
Rezervoarele de depozitare a acidului sulfuric se fac din oţel moale, protejat cu plăci din ceramică, a căror rezistenţă este de 30 de ani.
Pardoselele de beton neprotejate, sînt rapid corodate de pierderile de acid sulfuric slăbindu-se astfel structura de rezistenţă. Din acest motiv, este necesară protecţia tuturor suprafeţelor ce pot veni în contact cu acidul sulfuric, protecţie asigurată cu cărămizi ceramice cu o grosime de 50 mm, cărămizi ce sînt aşezate pe o folie de polipropilenă şi care se îmbină cu mortar adeziv pe bază de răşină furanică.
Alternative la plăcile ceramice. Materialele ceramice pot fi de tipul metalelor inoxidabile, aliajelor de Ni (de tipul Cr-Ni-Si), fontei turnate. Pot fi folosite acoperiri de protecţie pe bază de răşini poliuretanice, epoxidice.

Sulphur, nr. 194, ian — febr. 1988, p. 32.

G.M.

Recuperarea, în scopuri energetice, a anvelopelor auto uzate

Instalaţia amplasată în localitatea Modeste, în California, aparţine firmei The Modests Power Plant — S.U.A. şi are capacitatea de a arde 800 de anvelope auto/h, timp de 24 h zilnic, producînd, pe această bază, 14 MW energie electrică. Instalaţia a fost proiectată să consume 5 mil. anvelope anual.
Instalaţia din localitatea Modeste se bazează pe procesul de combustie care a devenit cunoscut, fiind sigur, în exploatare, fără miros şi lipsit de agenţi de poluare. Sistemul de combustie a fost dezvoltat în R. F. Germania cu 15 ani în urmă şi aplicat în 2 instalaţii industriale din R. F. Germania.
Există în schema tehnologică două boilere, în care anvelopele auto se alimentează prin intermediul unei benzi transportoare printr-un aranjament gravimetric. Anvelopele sînt arse la temperatură ridicată, asigurîndu-se o combustie completă. Căldura rezultată este utilizată la generarea aburului care antrenează o turbină.
Anvelopele întregi sînt arse la temperaturi de peste 1 100°C; din boilere se obţine abur supraîncălzit, la un debit de 60 t/h, evacuat la presiunea de 64 bari şi temperatura de 500°C. Turbina antrenată de abur produce 14,4 MW energie electrică.
Două arzătoare cu gaz sînt instalate pentru punerea în funcţiune a instalaţiei, iar alte două arzătoare folosesc la menţinerea temperaturii şi producţiei de abur în cazul în care alimentarea cu anvelope s-ar întrerupe.
Instalaţia descrisă este vicinală unuia dintre cele mai mari depozite de anvelope uzate din S.U.A. şi în care, în ultimii 20 de ani, s-au acumulat 35 mil. de anvelope uzate.
Sistemul de alimentare cu anvelope se bazează pe rezervoare vibratorii, staţie de cîntărire, detector de metale, benzi transportoare şi un sistem computerizat de control.
Sistemul de transport şi depozitare asigură vehicularea anvelopelor cu diametrul de 1,2 m şi greutatea de 40 kg.
Temperatura de combustie şi nivelul efluenţilor gazoşi descărcaţi în atmosferă se controlează prin reglajul vitezei conveiorului de alimentare cu anvelope, deci prin cantitatea de cauciuc supus arderii. Procesul tehnologic este în întregime condus de la tabloul de comandă. Controlul şi reglarea se bazează pe microprocesoare. Camera de TV supraveghează operaţiile din interiorul instalaţiei, iar senzori moderni asigură controlul temperaturii şi al compoziţiei emisiilor nocive.
Calitatea gazului rezidual se asigură prin intermediul unui sistem Exxon de injecţie a NH_3 pentru neutralizarea oxizilor de tip NO_x degajaţi în timpul procesului de combustie a cauciucurilor. Există prevăzut şi un sistem de filtre pentru reţinerea suspensiilor solide din gaze şi un sistem de scrubere pentru absorbţia SO_2/SO_3. Aceste sisteme multiple de purficare a gazelor ce se descarcă în atmosferă asigură protecţia mediului înconjurător.
Procedeul care stă la baza instalaţiei de recuperare ca energie a anvelopelor uzate nu favorizează apariţia mirosurilor neplăcute, iar efluenţii apoşi lipsesc din sistem, neafectînd mediul înconjurător.
Toate subprodusele se reciclează în produse utile: oţelul din armătura radială se regăseşte, în final, sub formă de metal topit şi zgură. Din sistemul de separare a cenuşii, rezultă un reziduu solid, folosit la recuperarea zincului.
Gipsul recuperat din şlamul de la faza de spălare cu var a gazelor reziduale este colectat şi comercializat ca ingredient în industria cimentului.
Finanţarea proiectului a fost făcută de Oxford Energy N.Y., coordonator general fiind firma General Electric. Utilajele energetice sînt din R.F.G.; sistemul de ardere este cu grătar tip Lambion.

Modern Power Systems, apr. 1988, p. 19.

G.M.

Recuperarea sulfului prin procedeul Sulfcycle

Procedeul Sulfcycle a fost pus la punct de societatea Ford, Bacon and Davis Luc. S.U.A. El costă în esenţă dintr-un procedeu Claus integrat şi un sistem de tratare a gazelor reziduale cu amoniac, în care, după reactoarele catalitice şi condensatoarele de sulf, compuşii cu sulf rămaşi sînt hidrogenaţi, iar hidrogenul sulfurat format este îndepărtat în instalaţia cu amoniac pentru reciclare. Un număr de utilizări potenţiale sînt prevăzute pentru acest procedeu, incluzînd tratarea gazelor care conţin bioxid de sulf, îndepărtarea SO_2 din gazele primare şi tratarea gazelor cu o concentraţie slabă de hidrogen sulfurat. În primul caz, gazele care conţin SO_2 reacţionează conform procedeului Claus cu hidrogen sulfurat reciclat de la secţia de tratare a gazelor reziduale. În acest procedeu nu există treaptă de combustie. Compuşii cu sulf nereacţionaţi sînt convertiţi în hidrogen sulfurat după reacţia Claus şi îndepărtaţi în secţia de tratare a gazelor reziduale pentru reciclare. Fluxul de reciclare continuă să se acumuleze pînă cînd cantitatea de sulf lichid este egală cu sulful conţinut în gazul de alimentare formîndu-se astfel un sistem autoreglabil.
Pentru îndepărtarea SO_2 din gaze se utilizează procedeul standard Sulfcycle. Fluxul de hidrocarburi este alimentat, fără combustie, în reactoarele catalitice.

Aici el este amestecat cu hidrogenul sulfurat reciclat, care a fost ars, pentru a produce bioxidul de sulf necesar reacţiei Claus. Hidrocarburile gazoase trec prin sistem cu reacţii puţine, sau fără reacţie. Cînd se tratează fluxul de gaze cu o concentraţie slabă de hidrogen sulfurat, gazul este din nou alimentat direct la secţia de reacţie Claus, cu o parte (sau tot) hidrogenul sulfurat reciclat ars pentru a produce bioxidul de sulf necesar. Hidrogenul sulfurat care nu a ars este alimentat la secţia de reacţie Claus.

Sulphur, nr. 193, nov. — dec. 1987, p. 39.

L.B

Înlocuirea agitatoarelor de metal la fabricarea acidului fosforic

La fabricarea acidului fosforic pe cale umedă, una dintre cele mai importante trepte o constituie acidularea rocii fosfatice cu acid sulfuric. Aceasta se realizează, de obicei, într-un reactor mare care conţine mai multe agitatoare, care previn ca nămolul format prin acidulare să se depună. Tradiţional, materialele de construcţie pentru această secţie sînt oţeluri inoxidabile, dar cînd aceste materiale au fost utilizate la fabricarea agitatoarelor s-au observat foarte frecvent fisuri la sudură, în partea de sus a flanşei şi unde se îmbină lamele cu axul.

Societatea ICI din Anglia a experimentat utilizarea agitatoarelor fabricate din răşini fenolice armate cu fibre de sticlă. Ele funcţionează de patru ani. Lamele au fost înlocuite aproximativ la fiecare 12 luni.

Agitatorul, bineînţeles, a fost proiectat cu lame demontabile, pentru a permite să fie detaşate uşor atunci cînd este necesar.

Societatea Laminated Plastic Products care a realizat acest material de construcţie speră că va fi posibil să extindă durata de viaţă a lamelor cu încă 12 luni şi va proiecta bazele rotunde în loc de pătrate, pentru îmbunătăţirea schemei de curgere pe lame şi minimalizarea eroziunii.

Phosphorus and Potassium, nr. 154, mar. — apr. 1988, p. 32

L.B.

Producerea gazului de sinteză

Reacţia de conversie apă-gaz implică reacţia oxidului de carbon cu abur, pentru a produce hidrogen şi bioxid de carbon. Este una dintre cele mai importante reacţii, deoarece ea permite obţinerea gazului de sinteză astfel încît să poată fi utilizat pentru obţinerea unor produse chimice importante, cum este, de exemplu, amoniacul. În prezent, la fabricarea amoniacului, reacţia de conversie apă — gaz se face în două trepte, pe doi catalizatori solizi diferiţi.

În S.U.A., însă laboratoarele Battelle Pacific Northwest a făcut cercetări la scară de laborator privind utilizarea unui catalizator apos în loc de solid. Acesta are următoarele avantaje: un singur vas de prelucrare, preţ de cost redus, rezistenţă la ancrasare, cocsificare şi dezactivarea suprafeţei, integrarea cu alte trepte de tratare a gazului, cum este îndepărtarea gazului acid.

Cel mai recent obiectiv a fost să se stabilească o schemă de funcţionare care să permită introducerea continuă a gazului CO cu presiune înaltă, în soluţia caldă de catalizator, astfel încît reacţia să aibă loc.

Carbonatul de sodiu este unul din cei mai eficace şi mai puţin costisitori catalizatori şi a fost utilizat extensiv în ultimele experimente.

Procedeul continuu utilizează un reactor — autoclavă la presiune înaltă din oţel inoxidabil de un litru. Reactorul este încălzit extern şi temperatura poate urca pînă la 450°C. Presiunea din reactor este controlată cu un gaz de ventilare, printr-o valvă reglată cu presiune inversă. În reactor se află un agitator, proiectat cu un ax gol în interior, pentru a permite reciclarea gazului reactivat parţial. Oxidul de carbon gazos este furnizat fie direct din cilindri, fie indirect, printr-un compresor cu aer, şi trece în soluţia apoasă de catalizator care conţine 6% gr. carbonat de sodiu anhidru. Conversia este calculată pe baza cantităţilor relative de CO_2 şi CO care ies din reactor, comparate cu CO introdus. Se poate obţine o conversie a CO de 90% într-o singură trecere la 350°C şi 211 kg/cm²/g. Catalizatorul nu este recuperat în forma lui originală. Totuşi, există limitări de temperatură-presiune inerente într-un sistem apos presurizat şi pentru a înlătura aceasta, gazul de alimentare poate fi preîncălzit (la 350°—450°C) înainte de a fi răcit în baia de apă (200°/C şi 49 kg/cm² g). Preîncălzirea la peste 400°C va iniţia reacţia de conversie apă-gaz la interfaţa gaz-lichid, deşi succesul reacţiei gaz-lichid este, de asemenea, dependent de eficienţa amestecării. S-a constatat totuşi că influenţa vitezei de agitare este minimă.

Experimente preliminare au arătat că viteza de reacţie a fost afectată de concentraţia carbonatului de sodiu, pînă cînd aceasta a atins un maximum de 6% gr.

Nitrogen, nr. 172, mar. — apr. 1988, p. 47.

L.B.

O nouă peliculă pentru agricultură

Institutul pentru cercetări ştiinţifice din Kuwait a pus la punct o peliculă preparată prin amestecarea îngrăşămintelor convenţionale, cu un polimer solubil în apă. Eliberarea îngrăşămintelor este controlată de un inhibitor de nitrificare şi uree, sau prin adăugarea unui policondensat ureoformaldehidic solubil în apă. Această peliculă acoperă solurile în jurul plantelor, pentru a reduce creşterea buruienilor, a creşte retenţia apei şi a temperaturii solului.

Nitrogen nr. 172, mar. — apr. 1988, p. 48.

L.B.

•cooperare-dezvoltare

În R. P. Ungară, Borsodi Vegyi Kombinat şi-a anunţat intenţia de a mări capacitatea actuală de fabricare a CAN de 60 000 t/an N cu încă 30 000 t/an. Noile amenajări vor intra în funcţiune în anul 1989. Proiectul prevede şi o îmbunătăţire a calităţii perlelor, astfel încît produsul să poată fi competitiv pe piaţa mondială.

Nitrogen, nr. 172, mar. — apr. 1988, p. 15.

L.B.

Societatea Aeval din Grecia va construi instalaţii pentru producerea amoniacului cu o capacitate de 380 000 t/an N şi a ureei cu o capacitate de 92 000 t/an N, utilizînd ca materie primă gazul natural furnizat de U.R.S.S. Aceasta reprezintă o economie de 250 mil. dolari faţă de alternativa folosirii lignitului ca materie primă.

Nitrogen, nr. 172, mar. — apr. 1988, p. 15.

L.B.

În Iran, societatea National Petroleum Co. a planificat să construiască un mare complex de îngrăşăminte în provincia Khorasan.

Printre noile capacităţi prevăzute sînt: o instalaţie de 240 000 t/an N amoniac, o instalaţie de 225 t/an N uree, precum şi instalaţii de 90 000 t/an N uree acoperită cu sulf şi de 120 000 t/an sulfat de amoniu.

Nitrogen, nr. 172, mar. — apr. 1988, p. 15.

L.B.

În Irak la Baiji, vor intra în curînd în funcţiune instalaţia de producere a amoniacului, cu o capacitate de 272 000 t/an N, şi instalaţia de fabricare a ureei, cu o capacitate de 266 000 t/an.

Acestea au o importanţă strategică pentru ţară, deoarece vor asigura necesarul de azot al solurilor agricole.

Nitrogen, nr. 172, mar. — apr. 1988, p. 17.

L.B.

O nouă instalaţie de producere a acidului sulfuric, cu o capacitate de 290 000 t/an, va fi construită la topitoria Ventanas, Chile, de către societatea Empresa Nacional de Mineria. Instalaţia de spălare a gazului de la topitorie va fi înzestrată cu o instalaţie de oxigen, care va face să crească concentraţia SO_2 în gazele reziduale şi astfel va reduce simţitor costul

energiei pentru topitorie. Instalaţia va costa 40 mil. dolari şi va intra în producţie în anul 1990.

Sulphur nr. 193, nov. — dec. 1987, p. 14.

L.B.

Societatea Hellenic Chemical Products and Fertilizers Co. a anunţat recent intenţia sa de a moderniza instalaţiile de producere a acidului sulfuric şi a acidului fosforic, de la complexul din Drapetsona. Astfel, se va construi o nouă instalaţie de prăjire a piritei, cu o capacitate de 400 t/zi, şi o instalaţie de concentrare a acidului fosforic, care va utiliza căldura recuperată de la instalaţia de acid sulfuric. Îmbunătăţirile vor intra în funcţiune în anul 1990 şi vor costa aproximativ 22 mil. dolari.

Sulphur, nr. 193, nov. — dec. 1987, p. 14.

L.B.

În R. P. Bulgaria au fost terminate recent două noi instalaţii, una de producere a azotatului de amoniu, iar cealaltă pentru producerea amoniacului. Amplasate la Dimitrograd, ele au capacitatea de a produce 82 000 t/an N azotat de amoniu şi 37 000 t/an N amoniac.

În anul 1986, R. P. Bulgaria a produs 243 000 t N azotat de amoniu, cea mai mare parte fiind consumată intern.

Nitrogen, nr. 171, ian. — febr. 1988, p. 12.

L.B.

Societatea BASF va construi la Antwerp, în Belgia, o instalaţie pentru producerea amoniacului, cu o capacitate de 600 000 t/an. Complexul de la Antwerp are instalaţii pentru fabricarea caprolactamei şi a îngrăşămintelor NPK şi CAN, care utilizează ca materie primă amoniac importat.

Nitrogen, nr. 171 ian. — febr. 1988, p. 12.

L.B.

Societatea Sandi Basic Industries Corp. (SABIC) va mări din nou capacitatea a 8 din cele 14 instalaţii ale sale, incluzînd unele de producere a ureei, a căror capacitate va fi mărită cu 100 000 t/an ajungînd la 930 000 t/an. Arabia Saudită va mări şi în viitor capacitatea de producere a ureei. Astfel, se va construi o nouă instalaţie la complexul de la Al Jubail, care produce 230 000 t/an N.

Nitrogen, nr. 171, ian. — febr. 1988, p. 14.

L.B.

Producţia de amoniac a instalaţiilor societăţii Nitrofertil din statele Bahia şi Sergipe din Brazilia va creşte. Capacitatea instalaţiei de la Camacari, Bahia, va creşte cu 15%, de la 246 000 la 283 000 t/an N, iar cea de la Laranjeiras, Sergipe, va creşte cu 1/5, la 295 000 t/an N. Extinderile vor costa aproximativ 20 mil. dolari. Instalaţia din Camacari va intra în funcţiune în acest an, iar cea din Sergipe în anul 1989.

Nitrogen, nr. 172, mar. — apr. 1988, p. 14.

L.B.

Societatea Krupp Kopers va construi în R. P. Chineză două instalaţii care vor prelucra produsele secundare ale instalaţiilor de cocsificare. Instalaţiile vor produce soluţie de amoniac şi acid sulfuric şi sulf. Ele vor fi amplasate în provinciile Sichuan şi Hebei şi vor intra în producţie în anul 1989.

Nitrogen, nr. 172 mar. — apr. 1988, p. 14.

L.B.

Instalaţia de producere a CAN, cu o capacitate de 100 000 t/an N, din Lovosice, Bohemia, va fi modernizată, adăugîndu-se încă o capacitate de 100 000 t/an. De asemenea, va include şi o instalaţie de granulare. Complexul de la Lovosice mai furnizează îngrăşăminte NPK, acid sulfuric şi acid azotic.

Nitrogen. nr. 172, mar. — apr. 1988. p. 14.

L.B.

brevete

PROCEDEU DE RECUPERARE A GALIULUI DIN MATERIALE METALICE CU CONŢINUT VARIABIL DE ZINC ŞI GALIU

Brevet R.S.R. nr. 91778

Invenţia se referă la un procedeu de solubilizare selectivă a galiului din materiale metalice cu un conţinut variabil de zinc şi galiu.

Procedeu de recuperare a galiului din materiale metalice cu conţinut variabil de zinc şi de galiu; în scopul solubilizării selective a galiului, materialele cu un conţinut de 1—25% Ga şi restul Zn se tratează cu o soluţie alcalină care conţine 20—60 g/l NaOH, la temperatura de 30—50°C, timp de 1—3 h, sub agitare mecanică.

Invenţia prezintă următoarele avantaje:

— asigură obţinerea unor soluţii cu un conţinut ridicat de galiu şi un conţinut redus de zinc, care se pretează direct la electroliză pentru obţinerea galiului metalic;

— asigură obţinerea unui grad mare de îmbogăţire în galiu a soluţiilor obţinute, în raport cu materialul iniţial;

— se realizează printr-o singură etapă de solubilizare-filtrare, cu utilaje uzuale.

Dosar nr. 119572
Data înregistrării: 17.07.85
Data publicării: 30.05.87
Int. Cl.[4].: C25C1/22

Solicitant: Institutul de Cercetare, Inginerie Tehnologică, Proiectare şi Producţie pentru Industria Anorganică şi Metale Neferoase, Bucureşti
Titular: Centrul de Cercetări şi Proiectări pentru Tehnologia Aluminiului, Slatina

COMPOZIŢIE INSECTICIDĂ PE BAZĂ DE COMPUŞI CU FOSFOR

Brevet R.S.R. nr. 91859

Invenţia de faţă se referă la o compoziţie insecticidă concentrată, pe bază de 0,0-dimetil-(1-hidroxi-2,2,2-tricloroetil) fosfonat ca substanţă activă, pentru tratamente cu volum ultraredus, miscibilă cu apa. Aceasta poate fi diluată şi aplicată la volum normal.

Compoziţia insecticidă pe bază de compuşi cu fosfor conţinînd 0,0-dimetil-1-hidroxi-2,2,2-tricloretil)-fosfat asociat cu un glicol, este constituită din 0,0-dimetil-(1-hidroxi-2,2,2-tricloretil) fosfonat, ca substanţă activă şi un glicol ales dintre propilenglicol, dietilenglicol, amestecul acestora sau propilenglicol cu monoetilenglicol, în rapoarte compus activ/glicol de 1—1,5/2,5—3.

Invenţia de faţă prezintă avantajul obţinerii unei compoziţii insecticide cu stabilitate chimică şi fizică mărită, precum şi cu eficacitate biologică mărită.

Dosar nr. 118220
Data înregistrării: 01.04.85
Data publicării: 30.06.87
Int. Cl.[4]: AO1N 9/36; AO1N 57/34

Solicitant: Institutul de Cercetări pentru Pesticide, Bucureşti
Titular: Combinatul Petrochimic Borzeşti, Municipiul Gheorghe Gheorghiu-Dej

Biotehnologie

Biopolimeri. I

Biopolimerii sînt compuşi naturali cu structură macromoleculară, care intră în structura biosistemelor şi se formează prin activitatea lor. Avînd calitatea dublă de produse şi componente ale activităţii şi, respectiv, ale structurilor biosistemelor, biopolimerii ridică problema structurii lor din două puncte de vedere, al originii şi al rolului lor.

Aceasta trebuie să corespundă, în mod necesar, unor elemente caracteristice biosistemelor. Este ceea ce, în mod curent, se numeşte finalitatea biologică a compusului. Din acest punct de vedere, biopolimerii, ca şi alte tipuri de compuşi care participă la edificarea structurilor biosistemelor, pot fi de mare interes în stabilirea raţiunilor fundamentale ale organizării materiei vii. Studiul lor constituie un mijloc eficient de înţelegere a principiilor şi mecanismelor de organizare a materiei vii şi a evoluţiei acestor principii şi mecanisme. Formarea şi structura unor asemenea compuşi constituie, în mod obiectiv, o reflectare materială, o materializare a principiilor edificării şi funcţionării biosistemelor. Studierea acestor compuşi ridică numeroase probleme de chimie macromoleculară şi biochimie generală, dar, în general, în momentul de faţă, se poate afirma că majoritatea problemelor legate de originea şi formarea lor sînt, în linii mari, rezolvate. Problemele cu adevărat delicate intervin, de regulă, în privinţa evoluţiei proceselor formării lor şi, mai ales, a rolului lor precis. În general, pentru biopolimeri, se respectă, în mare măsură, principiul legăturii dintre structură şi funcţiune (în cazul de faţă, fiziologică). Pentru unii dintre biopolimeri, funcţiunea este foarte clară şi, de asemenea, structura este bine cunoscută şi, deci, legătura dintre aceste două elemente ar trebui să fie, nu numai evidentă, dar şi bine înţeleasă. Cu toate acestea, în multe situaţii, există dificultăţi apreciabile în stabilirea mecanismului de exercitare a funcţiunii biopolimerului prin elementele sale structurale. Adică multe evenimente fiziologice, cărora le servesc drept bază materială unii biopolimeri, nu pot fi corelate mulţumitor cu structura acestora. Indiscutabil, în aceste situaţii, lipsa cunoştinţelor asupra structurii şi legilor biosistemelor sînt elementele care limitează înţelegerea noastră. Unele principii au ajuns, uneori, la cristalizarea în reguli foarte caracteristice şi precise pentru sistemele vii (cum ar fi, de exemplu, codul genetic etc.) creînd aparenţa unei cunoaşteri foarte avansate a problemei. Cu toate acestea, explicarea tocmai a unor asemenea reguli (codul genetic, de exemplu) este de natură să ridice încă multe întrebări. Totuşi, dincolo de aceste întrebări, există certitudinea că aceşti compuşi, biopolimerii, reprezintă scheletul trainic al structurii biosistemelor şi, totodată, compuşii cei mai importanţi în desfăşurarea celor mai caracteristice procese ale biosistemelor. Din această cauză, evoluţia lor şi a proceselor formării lor (cum este evoluţia formării structurilor polipeptidice) este de natură să ofere date foarte importante asupra evoluţiei biosistemelor şi, mai ales, a principiilor lor de organizare. Astfel, în cazul proteinelor, procesul de biosinteză preribozamal se desfăşoară prin intermediul unor compuşi cu sulf, care aveau rol de coordonatori stereospecifici ai biosintezei proteice. Ulterior, rolurile compuşilor cu sulf s-au îngustat, acest proces fiind însoţit de o anumită adîncire a specializării lor. Evoluţia lor a mai păstrat elemente de conservare sterică a structurii (cistină-cisteină, keratină etc.) dar dominantă a devenit comportarea redox (cistină-cisteină, glutation redus — oxidat, acidul lipoic etc.) şi exploatarea caracterului macroergic al legăturii C—S (acetil coenzima A). În privinţa structurii compuşilor cu sulf, este interesant de observat un fapt foarte special. Descoperirea unuia dintre cei mai utili biopolimeri, cauciucul, a însemnat unul dintre marile progrese făcute de om. Această descoperire a fost însoţită de apariţia respectivelor tehnologii prelucrătoare. Una dintre acestea, prin care elasticitatea cauciucului devenea superioară cam cu două ordine de mărime celei naturale, a fost vulcanizarea. S-au găsit numeroşi agenţi de vulcanizare şi s-au realizat numeroase procedee (calde, reci, cu vapori, cu solvenţi etc.).

Din cauciuc, printr-un proces de vulcanizare prelungit, s-a format ebonită, compus rigid, electroizolant, care se putea prelucra mecanic etc. Cunoaştem şi aplicăm reticularea. Dar, de pildă, o unghie este formată dintr-o proteină rigidă (o seleroproteină) numită keratină şi care are o structură tridimensională, în care trecerea de la bidimensional la tridimensional se face prin legături —S—S—, deci tot o vulcanizare.

Această vulcanizare se face într-un mod controlat, căci rigidizarea keratinei fanerelor dermice (adică „vulcanizarea", reticularea prin legături —S—S—) se realizează progresiv în ritmul creşterii formaţiunii respective. Acest fapt este revelator pentru cercetarea biotehnologică, studierea biosistemelor poate duce, întotdeauna, la soluţia cea mai bună. Dacă se doreşte realizarea unei tehnologii de vîrf, trebuie să se vadă dacă îşi găseşte un model în natură, pentru a-l transforma într-o biotehnologie. Studiind-o se va putea realiza apoi un proces de mare performanţă. Revenind la problema definirii biopolimerilor prin structura lor, trebuie să se menţioneze faptul că aceştia pot fi clasificaţi după mai multe criterii, unele comune cu polimerii sintetici, altele speciale, care le sînt caracteristice. Din categoria criteriilor generale, se pot reţine două: unul de compoziţie elementală şi, un al doilea, de compoziţie monomerică. În conformitate cu primul criteriu, al numărului de elemente care intră în compoziţia monomerului, implicit a polimerului, se disting următoarele categorii de compuşi:

a. Compuşi binari, formaţi din carbon şi hidrogen, adică hidrocarburi cu structuri polimerice. Din această categorie, fac parte cauciucul şi gutaperca, respectiv, *cis* şi *trans*-poliizoprenul. Asupra rolului acestor compuşi în respectivele biosisteme (formatoare) se pot spune puţine lucruri precise.

b. Compuşi ternari formaţi din carbon, hidrogen şi oxigen.

Din această categorie fac parte polizaharidele (celuloza, amidonul, inulina, glicogenul, manani, galactanii, xilanii etc.) şi unii polihidroxiacizi (de fapt, esteri macromoleculari de autopolicondensare a acestora) cum este polihidroxibutiratul, un compus de mare importanţă practică. Acest poliester este un compus de rezervă, a cărui sinteză este realizată de anumite bacterii. Compusul este foarte util, avînd, printre alte calităţi, şi pe aceea de a prezenta o foarte mare biocompatibilitate, motiv pentru care îşi găseşte cele mai largi aplicaţii în realizarea a numeroase tipuri de proteze.

c. Compuşi cuaternari formaţi din carbon, hidrogen, oxigen şi azot, aşa cum este cazul proteinelor sau polizaharidelor aminate (chitina). De asemenea, tot din clasa polizaharidelor fac parte şi sînt compuşi cuaternari sulfopolizaharidele (C, H, O şi S) cum sînt keratan şi dermatansulfaţii, kondroitin sulfatul etc.

d. Compuşi quinternari, formaţi din carbon, hidrogen, oxigen, azot şi fosfor. Din această categorie, fac parte acizii nucleici (ribonucleici şi dezoxiribonucleici), precum şi o categorie de proteine strîns asociate fiziologiei acestora, şi anume, fosfoproteinele, sau proteinele acide, cum mai sînt cunoscute în cadrul modelului reglajului genetic al organismelor procariote în sistem inductibil şi represibil (modelul Jacob şi

Monod) (modelul a fost confirmat ulterior de numeroase dovezi directe), contribuţia sa la elucidarea mecanismelor autoreglării sistemelor enzimatice fiind decisivă.

Un al doilea criteriu de clasificare a biopolimerilor, care are în vedere unitatea structurală sau monomerul, împarte biopolimerii în două categorii, după cum este vorba de aceeaşi unitate repetitivă (deci un proces propriu-zis de polimerizare) sau de mai multe (deci, o copolimerizare). Din acest punct de vedere, biopolimerii pot fi homobiopolimeri şi heterobiopolimeri. În acest punct se impune o precizare. Vorbind, în cazul compuşilor menţionaţi despre o structură polimerică şi numindu-i biopolimeri, apare posibilitatea, în aparenţă logică, de a-i considera drept rezultatul unui proces de polimerizare sau, mai exact, biopolimerizare (înţelegînd prin aceasta un proces izotactic sau sindio sau atactic, însă dirijat după reguli de structurare absolut specifice). Acest lucru nu este adevărat decît în parte, deoarece majoritatea biopolimerilor apare, nu în urma unui proces de polimerizare, ci în urma unui proces de policondensare (chiar în situaţiile în care deosebirea este practic imposibil de realizat în mod formal — aşa cum este cazul polizaharidelor). Prin urmare, este necesar să se facă precizarea că, pentru biopolimeri (ca şi pentru polimeri în general), există o separare a acestora în două categorii de polimerizare şi de policondensare. În această direcţie, sînt interesante anumite cercetări, prin care compuşii din clasa heterobiopolimerilor au fost studiaţi din punct de vedere al mecanismului formării lor.

Pentru a se înţelege acest mecanism, s-au realizat biosisteme sintetice, în care au fost sintetizaţi nu heterobiopolimeri, ca în sistemele naturale, ci homobiopolimeri (cazul poliaminoacizilor, realizaţi în sisteme ribozomale sintetice).

Din punctul de vedere al rezultatului, aceşti compuşi cu o structură regulată, izotactică, ar fi putut să pară un rezultat al polimerizării, deşi, în realitate, prin mecanismul practicat al sintezei lor, ei erau daţi de policondensare şi nu de polimerizare (ai unei dicetopiperazine, de exemplu).

Polimerizarea este un proces mai rar folosit în sinteza biopolimerilor, în cadrul biosistemelor. Acest lucru ar putea să pară oarecum surprinzător, deoarece biosistemelor nu le lipsesc mijloacele fizice, materiale, pentru realizarea acestor procese. Ar fi de neînţeles şi de ce, atunci cînd este să aleagă între aceste două posibilităţi, biosistemele preferă mecanismul policondensării. Acest lucru trebuie pus, însă, în legătură cu una dintre cele mai caracteristici trăsături ale biosistemelor, şi anume, autocontrolul, autoreglarea. Din acest punct de vedere, biosistemele aleg cu regularitate acele căi asupra cărora au cele mai ample posibilităţi de control. Policondensarea, de exemplu, permite un control riguros al procesului la nivelul formării fiecărei noi legături şi poate fi obligată la o evoluţie treptată.

În acest fel, se vor controla nu numai structura polimerului ci şi viteza de reacţie. Mai mult, energiile de reacţie (atît cele absorbite cît şi cele cedate, vor putea fi conduse, în mod sigur, în sensuri avantajoase pentru proces, în primul rînd, şi pentru economia generală a biosistemului, în al doilea rînd). Intermediarii (activanţi), vectorii produselor de reacţie vor forma fluxuri dirijate precis, astfel încît să nu devină factori perturbatori ai structurii biosistemului. În afara acestor considerente, o reacţie de policondensare, ca cea a aminoacizilor, de exemplu, este în acelaşi timp o reacţie de polieliminare. De aceea, energia care părăseşte situsul de reacţie va avea direcţia moleculelor eliminate, cărora le va fi asociată. În acest fel, factorul de ordine al desfăşurării procesului creşte. În privinţa procesului de polimerizare, care este un proces de autopoliadiţie, există cîteva elemente foarte caracteristice, cu care tehnologia chimică organică a avut deja unele probleme (existenţa unor instalaţii, procedee şi condiţii de reacţie pretenţioase). Este, de exemplu, cunoscut faptul că polimerizarea este un proces exoterm, în cursul căruia desfacerea legăturii monomerului şi formarea legăturii cu polimerul în curs de creştere duce la eliberarea unei energii. Aceasta se poate transmite, atît polimerului a cărui reactivitate o poate ridica peste limite care exclud controlul (viteze de reacţie foarte mari) sau chiar securitatea polimerului (descompunere spontană, mergînd pînă la carbonizare) sau, din contră, această energie poate activa alte molecule de monomer, care pot începe noi procese de polimerizare (adică o evoluţie necontrolată, care în scurt timp va epuiza monomerul din mediul de reacţie, ducînd la apariţia a numeroase macromolecule cu masă moleculară mică). În fine, există posibilitatea ca această energie să scape asocierii cu moleculele reactantului sau produsului de reacţie. În aceste condiţii, fără un purtător material obligatoriu, energia va scăpa într-o direcţie necunoscută, asociindu-se unei molecule oarecare. Dacă o asemenea moleculă este o moleculă de solvent din sfera de hidratare a situsului catalitic, sau ciocneşte una dintre aceste molecule, eventual va bloca sistemul enzimatic.

Un asemenea incident va fi însă agravat de posibilitatea continuării neenzimatice a procesului în chiar situsul catalitic Consecinţa directă a acestui fapt îl va constitui distrugerea enzimei. O asemenea situaţie este, deci, evitată prin reţinerea unei alternative mai sigure. Această alegere mai dovedeşte şi faptul că structura materială a unui biosistem tinde să fie în concordanţă cu cea a componentelor pe care urmează să le manevreze, aşa cum, de exemplu, pentru topirea unui metal greu fuzibil, se foloseşte un creuzet de grafit şi nu unul de porţelan. Este interesant faptul că, în situaţiile în care procesele decurg prin intermediul unui mecanism de polimerizare (de pildă peroxidic), enzimatică este numai iniţierea, adică formarea radicalilor peroxidici, procesul propriu-zis al polimerizării fiind, de fapt, neenzimatic. În aceste situaţii, controlul asupra structurii polimerului se realizează printr-o structură strict determinată a monomerului, căruia nu i se permit alte poziţii reactive decît cele în care urmează să apară legarea polimeră. În acest fel, singurul risc al procesului rămîne energia de reacţie. Trebuie însă precizat faptul că, şi în acest sens, securitatea procesului (ca direcţia şi existenţa) este asigurată tot prin monomer. Acesta are o masă moleculară mai mare şi în consecinţă, necesită şi o energie de activare mai mare, astfel încît el devine, automat, un consumator intermediar al energiei eliberate prin polimerizare.

Apoi, el o va ceda mediului de reacţie, fără pericolul iminent al autodistrugerii polimerului. Se va realiza astfel o activare moderată, optimă, a mediului de reacţie, pe care, oricum, formarea iniţiatorului peroxidic o va ţine sub un control suficient de eficace. De altfel, nu este lipsit de interes să se sublinieze că asemenea procese (de polimerizare) sînt mai uşor de controlat în etapele lor timpurii, ceea ce se poate observa din existenţa unui număr mare de compuşi naturali cu structuri dimere şi, în general, din existenţa unor oligomeri inferiori. Uneori, în anumite biosisteme, în afara procesului principal, de formare a structurii polimere, au loc şi operaţii secundare, de modificare a structurii polimere, la nivelul cîte unui termen. Asemenea modificări demonstrează: *a.* stabilirea (vechimea) procesului de formare a polimerului şi, de regulă, universalitatea sa şi *b.* importanţa excepţională a elementului format printr-o asemenea modificare structurală.

M. ZAMFIR

documentare

CHIMIE FIZICĂ

Echilibrul lichid-vapori în sistemele binare monoetanolamină-dietanolamină şi monoetanolamină-trietanolamină la presiunea de 0,0018 MPa. Se prezintă rezultatele experimentale referitoare la echilibrele de fază lichid-vapori în sistemele binare formate din monoetanolamină şi di- sau trietanolamină la presiunea de 0,0018 MPa (14 mm col.Hg). Aceste rezultate se compară cu cele calculate după metoda lui Wilson şi cu datele determinate prin metoda UNIFAC. Rezultatele experimentale coincid în mod satisfăcător cu cele calculate.

ŢINŢARSKA, L., DRALCEVA, S., PETROV, P. şi TVETKOVA, N., Himia i Industria (Sofia), 60, nr. 4, apr. 1988, p. 164—166.

T.A.

Termostatică, termodinamică şi termocinetică. Se explică o nouă teorie numită „termocinetică" care completează teorii clasice mai vechi, ca „termostatică" şi „termodinamică de neechilibru". Termocinetica se bazează pe conceptul de viteze de transport mutual „parţial" sau de proces. Se formulează o nouă formă simetrică a relaţiilor fenomenologice lineare şi se dau noi interpretări ale coeficienţilor fenomenologici. Se stabileşte o schemă modificată şi completată a proprietăţilor şi relaţiilor fundamentale. Se formulează forme canonice ale ecuaţiilor de viteză şi se prezintă un principiu de simetrie a vitezelor parţiale inverse.

OLAH, K., Acta Chim. Hung., 125, nr. 1, ian.-febr. 1988, p. 117—130.

A.W.

Reacţia $CO-H_2$ peste ZrO_2 în vederea formării selective de izobutenă. Prin hidrogenarea bioxidului de carbon peste un catalizator format din oxid de metal tranziţional rezultă produse formate dintr-un număr mare de hidrocarburi şi compuşi cu oxigen; catenele de atomi de carbon ale compuşilor sînt liniare şi distribuţia hidrocarburilor poate fi descrisă prin regula Schulz-Flory. Există, însă, numai puţine indicaţii cu privire la obţinerea unei anumite hidrocarburi. În articol este descrisă detaliat reacţia $CO-H_2$ peste ZrO_2 în vederea obţinerii selective a izobutenei. S-au urmărit influenţele temperaturii, a presiunii şi a unui adaos de oxid de metal la ZrO_2 asupra formării de hidrocarburi. S-a constatat că randamentele în metanol şi dimetileter ating valori maxime la 523, respectiv 573 K şi că cele ale hidrocarburilor cresc rapid cu creşterea temperaturii. Pentru hidrocarburile C_2 şi C_3, creşterea randamentelor este liniară în domeniul 523—723 K, iar energiile de activare aparente sînt 79, respectiv 84 kJ mol^{-1}. Randamentele în metan sînt apropiate de cele pentru hidrocarburile C_2 şi C_3. Randamentele în hidrocarburi C_4 cu catenă liniară cresc liniar în domeniul de temperaturi menţionat; energia de activare este în jur de 210 KJ mol^{-1}. Principalul produs la 523 K este 1-butena, iar peste această temperatură, el este izobutena. Se consideră că hidrocarburile cu catenă ramificată se formează pe altă cale decît cele cu catenă liniară. În ceea ce priveşte influenţa presiunii, s-a constatat că pentru hidrocarburile C_1-C_4, vitezele de formare sînt proporţionale cu presiunea de H_2. În contrast cu dependenţa de presiune de H_2, dependenţa de presiune de CO la formarea hidrocarburilor nu decurge liniar: vitezele de formare a hidrocarburilor C_1, C_2 şi C_3 cresc cu creşterea presiunii de CO pînă în jur de 30 kPa, după care viteza de formare pentru C_1 descreşte, iar pentru C_2 şi C_3 se menţine practic constantă. Viteza de formare a hidrocarburii C_4 este proporţională cu pătratul presiunii de CO. Deoarece fracţiunea C_4 este formată mai ales din izobutenă, diferenţa la dependenţă de presiune indică şi ea un alt mecanism de formare la izobutenă în comparaţie cu hidrocarburile liniare. În ceea ce priveşte influenţa unui adaos de oxid de metal la ZrO_2 asupra activităţii şi selectivităţii la formarea de hidrocarburi, s-a constatat că adăugarea unui oxid de metal cu electronegativitate mai mare, adică creşterea acidităţii pe ZrO_2, promovează formarea de metan şi întîrzie formarea de hidrocarburi C_4; în prezenţă de NaOH, selectivitatea pentru hidrocarburi C_4 are valoarea maximă. Deci catalizatori din ZrO_2 pur, ZrO_2 cu adaos de oxid de metal din grupa 3a şi bazic sînt eficienţi pentru formarea de hidrocarburi C_4, în special izobutena.

MARUYA, K., MAEHASHI, T., HARAOKA, T., NARUI, S., ASAKAWA, Y., DOMEN, K. şi ONISHI, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., 61, nr. 3, mart. 1988, p. 667—671.

E.B.

Chimismul oligomerizării olefinelor pe un catalizator de ZSM-5. Olefine uşoare (C_3-C_6) pot fi transformate într-un amestec de olefine cu masă moleculară mai mare pe calea unei succesiuni de reacţii de polimerizare catalizată de acid şi selectivă ca formă şi de izomerizare pe un catalizator de zeolit ZSM-5. Compoziţia şi masa moleculară a produsului sînt mult dependente de temperatura şi presiunea de reacţie, prin restricţii de natură atît termodinamică, cît şi cinetică. Se obţin olefine din domeniul distilatului, avînd o structură de tip aproape petrochimic, cu calităţi de combustibil superior, în condiţii de presiune relativ ridicată (30—100 bar) şi de temperatură mai scăzută (200—300°C). La presiune mai joasă şi temperatură mai ridicată, se formează produse cu masă moleculară mai mică, inclusiv substanţe aromatice şi saturate din reacţii de condensare a olefinelor şi de transfer de hidrogen.

OUANN, R. J., GREEN, L. A., TABAK, S. A. şi KRAMBECK, F. J., Ind. Eng. Chem. Res., 27, nr. 4, apr. 1988, p. 565—570.

A.W.

Introducerea dopantului Te în $Fe_2(MoO_4)_3$ determinată prin fluorescenţă EXAFS. Au fost efectuate măsurători cu ajutorul spectroscopiei de absorbţie cu raze X, extinsă (Extended X-ray absorbtion spectroscopy, EXAFS) pe trei probe de $Fe_2(MoO_4)_3$ dopat cu Te, care, după conţinutul de Te, pot fi notate: FeMoTe 0,256, FeMoTe 0,128 şi FeMoTe 0,032 (cifrele indicînd cantitatea de atomi-g de Te cu care este dopat 1 mol de $Fe_2(MoO_4)_3$). Datele obţinute arată prezenţa în catalizator a Te legat de atomi O în poziţii cu coordinaţia 8, ceea ce sugerează că Te nu înlocuieşte Fe sau Mo în matricea molibdatului de fier, întrucît în $Fe_2(MoO_4)_3$ sînt prezente poziţii cu coordinaţia 4 sau 6. Se consideră că atomii de Te sînt alocaţi în cavităţi. Starea de valenţă a atomilor de Te în cavităţi este +6. Distanţa medie între atomul de Te şi cei opt atomi de O de care este înconjurat este de 1,93 Å. Cavităţile nu există în structura iniţială a $Fe_2(MoO_4)_3$, ci au fost induse prin intercalarea telurului. Se conclude că acţiunea de dopare a Te, atît de relevantă în cataliză, trebuie asociată cu prezenţa Te în poziţiile interstaţiale ale matricei şi în starea de valenţă +6. Rolul matricei de $Fe_2(MoO_4)_3$ ar fi să stabilizeze printr-un proces de reoxidare, starea de oxidare a Te.

GARAGIOLA, F., MOBILIO, S., VILLA, P. şi VLAIC, G., Chim. Ind. (Milano), 70, nr. 4, apr. 1988, p. 78—81.

E.B.

Activitatea catalizatorilor de dehidrogenare. Activitatea de dehidrogenare a catalizatorilor cu oxid de fier depinde de numeroşi factori. În articol se studiază reacţia de dehidrogenare a etilbenzenului şi condiţiile de pierdere a activităţii a catalizatorului. Autorii au stabilit că, în afară de promotori, fazele oxidului de fier joacă şi ele un rol important la activitate: fazele α- şi γ-Fe_2O_3 sînt active catalitic, în schimb, Fe_3O_4 este inactiv. Sub aspectul activităţii, tratamentul prin hidrogenare nu este avantajos, mai indicat este să se utilizeze în acest scop azot sau aer cu conţinut de vapori de apă, iar pentru regenerare se pot utiliza cu succes tot aerul sau aerul cu conţinut de vapori de apă. Rezultatele experimentelor de dehidrogenare au fost confirmate prin metode de analiză instrumentală.

GÁRDOS, GY. şi MEZÖ, I., Magy. Kem. Lapja, 43, nr. 5, mai 1988, p. 163—169.

A.W.

Dehidrogenarea în fază lichidă a 2-propanolului cu ajutorul unor particule fine de nichel în suspensie. Dehidrogenarea 2-propanolului, cînd rezultă acetonă, este nefavorabilă termodinamic în fază gazoasă, sub 220°C, la care $\Delta G°$ (gaz) devine

zero. Reacţiile peste oxid de zinc sau alţi catalizatori eterogeni, cu formare de acetonă şi hidrogen, necesită, însă, temperaturi ridicate. Dintre catalizatorii solizi, activi în stare de suspensie, particulele fine de nichel, obţinute printr-o metodă de evaporare a unei topituri de nichel, au atras atenţia autorilor datorită următoarelor caracteristici: existenţa unor particule sferice, perfect cristaline; o netă distribuţie a particulelor după mărime; o mare arie a suprafeţei, fără pori; înaltă puritate chimică, cu excepţia oxidului de la suprafaţă; stabilitate în stare de suspensie în anumiţi solvenţi polari. În prezentul studiu, dehidrogenarea 2-propanolului cu nichel sub formă de particule fine în suspensie a fost investigată din punct de vedere cinetic. Suspensia de particule de nichel în 2-propanol a fost realizată cu un aparat cu ultrasunete. Concentraţia în 2-propanol se menţine constantă, deoarece produsul a fost folosit atît ca solvent, cît şi ca reactant. S-a constatat o întîrziere a vitezei de reacţie, atribuite influenţei acetonei, respectiv ocupării de către acetonă a centrilor activi de pe particulele fine de nichel. Nu se produce, însă, a dezactivare ireversibilă a catalizatorului. O constantă de adsorbţie relativ mică (0,01 mol^{-1}) obţinute pentru particulele fine de nichel dispersate sugerează că acest catalizator nu este afectat de condiţii controlate de difuziune. Cercetîndu-se dependenţa de temperatură a vitezei de dehidrogenare a 2-propanolului cu particule fine de nichel, în condiţii de fierbere şi de nefierbere, s-a constatat că vitezele de reacţie în condiţii de fierbere în solvent 2-propanol/hexan (hexanul fiind adăugat pentru menţinerea condiţiilor de fierbere) sînt mai mari decît cele obţinute în 2-propanol fără fierbere; diferenţele de viteze sînt mai mari în regiunea de temperatură mai scăzută. Se consideră că bulele rezultate în condiţii de fierbere favorizează desorbţia acetonei, conducînd la o viteză de reacţie relativ mare. S-au stabilit energia de activare a particulelor de nichel (71,4 $kJ\ mol^{-1}$) şi căldura de adsorbţie a acetonei pe catalizator ($-33,3$ $kJ\ mol^{-1}$). Se propune o aplicaţie folositoare a procesului catalitic prezentat.

NODA, M., SHINODA, S. şi SAITO, Y., Bul. Chem. Soc. Jpn., **61**, nr. 3, mart. 1988. p. 961—965.

E.B,

Cu privire la influenţa sulfului asupra dehidrociclizării n-hexanului, 1-hexenei şi n-heptanului pe catalizatori de reformare. Reformatele sînt materii prime importante pentru obţinerea de compuşi aromatici. De deosebită importanţă pentru calitatea reformatelor este măsura în care se produce dehidrociclizarea parafinelor, transformarea selectivă a acestora reprezentînd cele mai mari rezerve la procedeele actuale de reformare. Cu toate cercetările intensive în acest domeniu, mecanismul dehidrociclizării este încă disputat. Se ştie că odată cu creşterea duratei de funcţionare a catalizatorilor, se măreşte gradul de îmbătrînire prin cocsificare (autootrăvire) a acestora, ceea ce micşorează activitatea faţă de dehidrociclizare. Deşi sulful este o bine cunoscută otravă pentru catalizator, în ultimul timp au apărut publicaţii cu privire la o dehidrociclizare îmbunătăţită a parafinelor după sulfurarea catalizatorilor. Autorii au cercetat influenţa presulfurării în condiţiile unei puternice autootrăviri, la un nivel relativ ridicat de sulfurare. Ca materie primă s-a folosit *n*-hexan, *n*-heptan şi 1-hexenă. Pentru comparaţie, în cercetări au fost incluşi şi catalizatori reactivaţi prin oxiclorurare. Catalizatorii folosiţi au fost: Pt, Pt—Re, Pt—Re—Cr, suportul fiind γ-Al_2O_3. Presulfurarea s-a efectuat cu dimetildisulfură la 623 K. Cercetîndu-se transformările suferite de cele trei hidrocarburi în dependenţă de tratamentul prealabil, s-a constatat că prin presulfurare, activitatea şi selectivitatea pentru dehidrociclizare ale catalizatorului sînt mult mai intense; concomitent rezultă randamente ridicate în hidrogen şi produse lichide. La presulfurări repetate, comportarea catalitică a catalizatorilor cu reniu, chiar fără o nouă sulfurare, se apropie celei a catalizatorilor sulfuraţi, ceea ce se atribuie reducerii sulfului sub formă de sulfat. Catalizatorii reactivaţi prin oxiclorurare conduc la randamente similare celor obţinute prin presulfurare, dar selectivitatea este mai mică; randamentele în hidrocarburi aromatice, hidrogen şi produse lichide sînt mai mici. Sulfurarea cauzează la transformarea *n*-heptanului o separare mai mică de cocs, din cauza aromatizării selective. La *n*-hexan şi 1-hexenă, influenţa sulfurării asupra cantităţii totale de cocs nu este semnificativă; aromatizarea se produce, însă, mai puţin selectiv decît la *n*-heptan.

WILDE, M., STOLZ, TH., FELDHAUS, R. şi ANDERS, K., Chem. Tech. (Leipzig), **40**, nr. 5, mai 1988, p. 208—211.

E.B.

Oxidarea în fază lichidă a *p*-metoxitoluenului la *p*-anisaldehidă cu un catalizator $Co(OAc)_2/Ce(OAc)_3/Cr(OAc)_3$. Oxidarea în fază lichidă a toluenilor substituiţi la aldehidele corespunzătoare obţine atenţie crescîndă din punct de vedere industrial ţinînd seamă de cererea mare pentru aceste aldehide ca intermediari-cheie la producţia de medicamente, parfumuri, chimicale pentru agricultură etc. În prezentul studiu s-a urmărit obţinerea unui sistem catalitic în vederea realizării unor randamente ridicate la oxidarea în fază lichidă a *p*-metoxitoluenului la *p*-anisaldehidă. Lucrîndu-se cu $Co(OAc)_2$, în mediu de acid acetic, la 110°C, sub 3 atm O_2, după 3 ore s-au format numai urme de *p*-anisaldehidă, deşi conversia a fost apropiată de 100%; ca produse secundare s-au format acid *p*-metoxibenzoic şi acetat de *p*-anisil. După adăugarea sării unui al doilea metal — $Mn(OAc)_2$ sau $Ce(OAc)_3$ — în aceleaşi condiţii de lucru, s-a observat o apreciabilă creştere a randamentului în *p*-anisaldehidă (peste 60%). A fost examinat efectul aditiv al sărurilor de metale în sistemul catalitic, $Co(OAc)_2-Mn(OAc)_2$ (3:2) şi $Co(OAc)_2-Ce(OAc)_3$ (3:1). Cele mai mari randamente s-au obţinut, însă, cu un sistem catalitic format din trei componente, anume $Co(OAc)_2-Ce(OAc)_3-Cr(OAc)_3$, cel mai mare randament (72,7%) realizîndu-se atunci cînd raportul molar dintre componentele catalizatorului este 3:1:2, condiţiile de lucru fiind de asemenea 110°C, 3 atm O_2 şi 3 h. Cum, din punct de vedere industrial, dezactivarea catalizatorului prezintă interes, s-a examinat şi acest aspect. După prima reacţie efectuată în aceleaşi condiţii, catalizatorul a fost supus unei extracţii cu apă şi folosit pentru testarea următoare. S-a constatat că trei repetiţii de oxidări similare nu cauzează dezactivare; repetiţii ulterioare cauzează o slabă dezactivare a catalizatorului, cu o pierdere din cantitatea totală de catalizator în procedura de extracţie.

KITAJIMA, N., SUNAGA, S., MORO-OKA, Y., YOSHIKUNI, T., AKADA, M., TOMOTAKI, Y. şi TANIGUCHI, M., Bull. Chim. Soc. Jpn. **61**, nr. 3, mart. 1988, p. 967—971.

E.B.

Oxidarea metanolului la formaldehidă pe un catalizator de oxizi metalici, multicomponent, depus pe suport. S-a cercetat activitatea şi selectivitatea unui catalizator pe bază de molibdaţi de Bi—Fe—Co—Ni pe suport din silice, în reacţia de oxidare a metanolului la formaldehidă. S-a găsit că acest catalizator manifestă o selectivitate ridicată de 93—100% şi stabilă într-un interval larg de temperatură (290—410°C) şi de viteză a amestecului metanol—aer (2,5—19 ml/m^2s), dar activitatea specifică este mai redusă în comparaţie cu catalizatorul pe bază de oxizi de Fe—Mo utilizat în industrie. Datorită suprafeţei specifice ridicate (42 m^2/g) şi razei medii a porilor catalizatorului relativ mici (18,7 nm), viteza de reacţie este puternic influenţată de fenomene de transfer, cum ar fi difuziunea internă. Catalizatorul se caracterizează printr-o selectivitate ridicată, de 97—98%, cu conversia metanolului în formaldehidă de 50—60%, la o temperatură de peste 350°C, ceea ce face interesantă utilizarea lui la temperaturi ridicate.

PEŞEVA, J., FILKOVA, D., PETROV, L. şi KLISURSKI, D., Himia i Industria (Sofia), **60**, nr. 4, apr. 1988, p. 152—154.

T.A.

Oxidarea umedă catalizată de ruteniu pe suport pe oxizi de ceriu (IV). S-a studiat activitatea unor catalizatori din metale preţioase la oxidarea umedă a compuşilor organici. Dintre metalele preţioase examinate, ruteniul a fost catalizatorul cel mai activ, iar oxidul de ceriu (IV) suportul cel mai eficient. Catalizatorul de Ru/Ce a rivalizat cu catalizatorul omogen de cupru, care este utilizat la tratamentul apelor reziduale în practică, pentru oxidarea alcoolului *n*-propilic, a alcoolului *n*-butilic, a fenolului, acetamidei, poli(propilenglicolului) şi a acidului acetic. În afară de aceasta, catalizatorul studiat a

fost deosebit de eficient la oxidarea unor compuşi cu un conţinut ridicat de oxigen, ca poli (etilenglicolul), etilenglicolul, formaldehida şi acidul formic.

IMAMURA, S., FUKUDA, I. şi ISHIDA, SH., Ing. Eng. Chem. Res., 27, nr. 4, apr. 1988, p. 721—723.

A.W.

CHIMIE ANALITICĂ

Progrese în analiza termometrică a concentraţiilor (entalpimetrie cu injectare directă). În domeniul analizei termometrice a concentraţiilor (Direct Injection Enthalpimetry, DIE) s-au înregistrat recent noi progrese, astfel încît prezentul articol trebuie considerat o completare a articolelor publicate în 1977 şi 1982, în această revistă, care reprezintă lucrări de ansamblu cu privire la subiectul menţionat. În prezentul articol sînt prezentate lucrările publicate în ultimii ani, precum şi relaţii şi comparaţii cu analiza termometrică de titrare (Thermometric Enthalpy Titration, TET). Din literatura consultată şi din experienţă proprie, autorul conclude că analiza termometrică a concentraţiilor s-a dezvoltat şi s-a introdus ca un domeniu special al analiticii chimice. Atît în analiza cantitativă cît şi la unele probleme analitice speciale, pentru caracterizarea de produse au fost cunoscute domenii interesante şi s-au evidenţiat diferite avantaje faţă de alte procedee analitice. Datorită simplităţii la efectuarea testelor şi mai ales prin aplicarea calculatoarelor, s-au creat condiţii pentru introducerea de DIE în analitica raţională de funcţionare şi rutină.

STRAUSS, H., Chem. Tech. (Leipzig), 40, nr. 5, mai 1988, p. 221—223.

E.B.

Metoda spectrofotometrică de determinare a 2-nitroanilinei în prezenţa unor concentraţii ridicate de 4-nitroanilină. S-a pus la punct o metodă spectrofotometrică diferenţială pentru determinarea unor concentraţii de sub 5% 2-nitroanilină în prezenţă de concentraţii ridicate de 4-nitroanilină. Reproductibilitatea şi precizia metodei sînt bune. Abaterea standard este de 0,12, iar eroarea relativă — de 2,60%. Limita de detecţie — 0,5%. Durata analizei pentru o probă este de 30 min. S-a elaborat de asemenea o metodă de preparare a soluţiei de referinţă de 4-nitroanilină.

KOVACIOVA, şi ANDREEVA, A., Himia i Industria (Sofia), 60, nr. 4. apr. 1988, p. 166—167.

T.A.

Determinarea spectrofotometrică şi volumetrică a acidului 5-(*p*-dimetilaminobenziliden)-2-tiobarbituric. Pentru determinarea acizilor barbiturici se utilizează metode spectrofotometrice, volumetrice şi cromatografice. Metodele volumetrice într-un mediu de reacţie neapos sînt numeroase şi importante pentru acizii barbiturici; în mod obişnuit mediul de reacţie este un solvent aprotic polar şi detecţia vizuală şi punctul final sînt realizate cu anumită uşurinţă, timolul albastru fiind cel mai utilizat indicator. Autorii propun determinarea $\overrightarrow{DMA}\ \overleftarrow{BTB}$, spectrofotometric, la 492 nm, în mediu organic—apos cu 80% dioxan, precum şi determinarea volumetrică într-un mediu neapos care este disponibil, pentru cazul substanţelor ce prezintă o solubilitate limitată în apă. Acidul 5-(*p*-dimetilaminobenziliden)-2-tiobarbituric s-a sintetizat prin metoda Pavolini şi Gambarin, cu un randament bun (95%). Punctul său de topire de 264—266°C. Prin spectrofotometrie s-a ajuns la concluzia că într-un mediu apos-organic 80% v/v în dioxan, soluţiile ar putea fi stabilizate cel puţin timp de 2 ore. Absorbanţa rămîne stabilă la o gamă largă de *p*H în mediu acid şi neutru. S-au testat diferite soluţii tampon şi s-a ales ca cea mai adecvată soluţie tampon ftalat KH—HCl, *p*H 2,8. Nici variaţia puterii ionice (I variată între 0,01—0,1) şi nici felul agentului (clorura de potasiu, azotat de potasiu, nu au exercitat influenţă în această fotometrie. Curba de calibrare la 492 nm ($Y = 0{,}551\ x + 0{,}02$; $r = 1$; $h = 7$; $Sr = 0$) reprezintă principalele absorbanţe faţă de concentraţiile de $\overrightarrow{DMA}\ \overleftarrow{BTB}$. Studiul structurii erorii a relevat că, exceptînd concentraţiile externe, coeficientul de variaţie a fost de 2—3%. Deşi metodele volumetrice în mediu apos sau apos-alcoolic au fost utilizate, în special, pentru derivaţii acidului barbituric şi a sărurilor sale, sînt aplicabile. Acizii barbiturici sînt titraţi în solvent aprotic polar, care facilitează solubilizarea compusului, utilizînd alcoolaţi alcalini (metoxid de potasiu), borohidrură de sodiu şi potasiu şi hidroxidul de tetrabutilamoniu, ca reactivi de titrate. Ultimul, care prezintă o manipulare favorabilă şi nu are turbiditate originală în timpul procesului de titrare, a fost ales pentru determinarea volumetrică. Din rezultatele obţinute, prezentate tabelar, a reieşit că metoda propusă este potrivită la nivele de concentraţie cuprinse între 0,1 şi 0,2% greutate/volum. S-a confirmat experimental că albastru timol este un indicator mult mai potrivit pentru această titrare, decît o-cresolftaleina, a cărei gamă de colorare nu este tot atît de bine definită.

SANS GUILLÉN, R.; CHOZAS, GUZMAN, M.; Boll. Chim. Farm., 127, nr. 1, ian. 1988, p. 23—25.

M.M.

CHIMIE ANORGANICĂ

Extracţia cu solvent a paladiului (II) din medii apoase de clorura cu 7-tridecanonoximă. Se acordă mare atenţie la dezvoltareă unor tehnici pentru extracţia cu solvent sau de schimb cu un ion chelatant în vederea înlocuirii tehnicilor convenţionale cu precipitare pentru recuperarea şi purificarea, pe scară industrială, a unor metale preţioase. Recent, autorii au investigat extracţia cu solvent a paladiului (II) din medii apoase de clorură, folosind diverşi agenţi extractanţi. Ei au constatat că cinetica extracţiei cu solvent este puternic influenţată de activităţile interfaciale ale agenţilor extractanţi ca şi de solubilităţile lor în apă. În prezenta lucrare a fost cercetată extracţia paladiului (II) din soluţii apoase de clorură de amoniu folosind drept extractant 7-tridecanonoxima în toluen. Interpretările rezultatelor obţinute cu extractantul folosit (7-TDO) au fost făcute în comparaţie cu rezultatele obţinute anterior cu triizobutilfosfinsulfură (TIBPS) drept extractant. S-a constatat o mare apropiere între rezultatele obţinute cu cei doi extractanţi, în ceea ce priveşte coeficienţii de repartiţie a extractantului faţă de soluţia apoasă şi parametrii de echilibru la adsorbţie, aria interfacială ocupată de o moleculă de extractant şi constanta de echilibru la adsorbţia interfacială. Folosind ca extractant 7-TDO, paladiul (II) este extras ca un complex mononuclear, pe cînd în cazul folosirii TIBPS, el este extras ca un complex binuclear. Rezultatele experimentale obţinute cu privire la cinetica extracţiei cu 7-TDO sînt explicate cantitativ cu modelul de reacţie interfacială, propus în cazul TIBPS, după care substituţia de ligand între molecula de extractant adsorbită la interfaţă şi aquatricloro- şi tetracloropaladat (II) din faza apoasă este determinantă de viteză la extracţie. Viteza de extracţie poate fi exprimată bine printr-o ecuaţie derivată din modelul de reacţie interfacială. Valorile constantelor pentru viteza de reacţie sînt apropiate în cazul folosirii celor doi extractanţi.

INOUE, K., BABA, Y., YOSHIZUKA, K. şi OKA, T., Bull. Chem. Soc. Jpn., 61, nr. 3, mart. 1988, p. 803—807.

E.B.

Efectele substituentului metil asupra extracţiei cu solvent a cuprului (II) cu acizii *o*-, *m*- şi *p*-metilbenzoici. A fost studiată extracţia cuprului (II) cu cei trei izomeri ai acidului metilbenzoic în 1-octanol. Au fost luate în consideraţie următoarele echilibre ale acidului carboxilic, HA: disocierea suferită de HA în faza apoasă, K_a; repartiţia lui HA în faza organică, $K_{D,\,HA}$; dimerizarea lui HA în faza organică, $K_{2,\,HA}$. Constantele de disociere ale acizilor metilbenzoici au fost determinate potenţiometric la o tărie ionică de 0,1 mol. dm^{-3} ($NaClO_4$). Repartiţia acizilor metilbenzoici respectivi a fost stabilită între 1-octanol şi 0,1 mol dm^{-3} acid percloric, în care disocierea acizilor metilbenzoici poate fi neglijată. S-a constatat că, spre deosebire de extracţia cuprului (II) cu acid benzoic, în care numai benzoatul de cupru (II) monomer este extras, la extracţia cuprului (II) cu acizii *o*- şi *m*-metilbenzoici în 1-octanol participă metilbenzoaţi atît monomeri cît şi dimeri. Acidul *p*-metilbenzoic are o capacitate de extracţie

mai redusă decît izomerii lui; numai specia monomeră de metilbenzoat pare să participe la extracţie. Se consideră că efectul mezomer al grupei metil asupra sistemului conjugat în benzen permite formarea speciei dimere de metilbenzoat de cupru (II), ceea ce nu este cazul la extracţia cuprului (II) cu acid benzoic nesubstituit. Funcţia specială numai pentru acidul *p*-metilbenzoic rezultă din faptul că pentru acest acid, dimerizarea speciei de cupru (II) nu poate fi detectată în măsură apreciabilă.

YAMADA, H., HORIKAWA, S., FUJII, Y. şi MIZUTA, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., 61, nr. 3, mart. 1988, p. 835—839.

E.B.

CHIMIE ORGANICĂ

Oxidarea unor naftoli cu peroxid de benzoil. Deşi oxidarea diferiţilor fenoli cu peroxid de benzoil a fost mult investigată, numai puţine referiri există în literatură cu privire la oxidarea unor compuşi ai naftolului. Autorii au cercetat oxidarea diferiţilor compuşi ai naftolului cu peroxid de benzoil în vederea obţinerii de informaţii cu privire la introducerea de funcţiuni cu oxigen în scheletul naftolic. S-au ales patru naftoli: 1-naftol, 2-naftol, 4-izopropil-1-naftol şi 3-izopropil-2-naftol. Oxidarea cu peroxid de benzoil a fost studiată în două condiţii de reacţie (A şi B). În condiţiile A, toţi cei patru naftoli au fost oxidaţi cu 0,95 echivalenţi-mol de peroxid, la temperatura camerei, timp de 24 ore: rezultă produsele benzoilate în poziţia *orto* corespunzătoare, care au fost izolate, cu randamente moderate, din amestecul de echilibru. În condiţiile B, oxidarea s-a efectuat cu 2,25 echivalenţi-mol de peroxid de benzoil, la temperatura camerei, timp de 48 ore; din 1- şi 2-naftoli rezultă acelaşi produs, anume 2,2-bis (benzoiloxi)-1(2H)-naftalenona, cu randamente slabe, pe cînd din izopropilnaftoli rezultă, respectiv, 2,2-bis (benzoiloxi)-4-izopropil-1(2H)-naftalenonă şi 2,2-bis (benzoiloxi)-3-izopropil-1(2H)-naftalenonă, cu randamente bune. Rezultă că oxidarea cu peroxid de benzoil este eficientă pentru introducerea de funcţiuni cu oxigen în scheletul naftolic, ceea ce este în contrast cu părerile altor cercetători.

MATSUMOTO, T., IMAI, S. şi YAMAMOTO, N., Bull. Chem. Soc. Jpn., 61, nr. 3, mart. 1988, p. 911—919.

E.B.

Studiul compoziţiei chimice a precipitatelor formate în timpul obţinerii răşinilor alchidice. Precipitatele ce se formează la fabricarea răşinilor alchidice prin policondensarea anhidridei ftalice cu glicerină sau derivaţii ei, insolubile în apă, reprezintă o dificultate tehnologică. În vederea rezolvării acesteia s-a studiat compoziţia chimică a acestor precipitate folosind diferite metode analitice cum ar fi spectroscopia de emisie, metode de titrare, complexometria, spectrofotometria şi analiza elementară, ceea ce a permis să se constate că precipitatele menţionate constau dintr-un amestec de ftalaţi ai diferitelor metale, preponderent ftalat de calciu. Precipitatul se formează ca urmare a reacţiei acidului ftalic rezultat prin hidroliza anhidridei ftalice, cu ioni metalici proveniţi probabil din apă sau din catalizatori. Chiar şi în cazul unor concentraţii foarte mici ale acestor ioni în substrate, se produce precipitarea ftalaţilor în timpul policondensării.

MASLOWSKA, J. şi SZMICH, J., Polimery, 33, nr. 3, mart. 1988, p. 95—96.

T.A.

Influenţa lungimii substituentului alchil din alchilfenoli asupra proprietăţilor răşinilor fenolice pure ca şi asupra calităţii acoperirilor cu lac obţinute din acestea. La scară de laborator s-a cercetat sinteza unor răşini fenolformaldehidice pe bază de alchilfenoli studiindu-se mersul sintezei şi proprietăţile răşinilor în funcţie de lungimea catenei substituentului alchilic (C_1-C_9). S-a lucrat cu un raport molar alchilfenol: formaldehidă: carbonat de sodiu de 1,0:2,0:0,03. Produsul de condensare s-a întărit în vid la 120—130°C pînă la atingerea unui punct de topire de 60—70°C. Sînt indicate proprietăţile răşinilor obţinute ca şi ale peliculelor de lac realizate din acestea. S-a arătat că la mărirea numărului de atomi de carbon din substituent se prelungeşte timpul de întărire a răşinilor ca şi timpul de topire a acestora cu ulei de tung pînă la realizarea vîscozităţii dorite a topiturii. Creşte şi durata de uscare a acoperirilor din lac. Lungimea catenei de alchil nu influenţează rezistenţa chimică a acoperirilor şi nici proprietăţile lor mecanice în afară de duritate, care scade cu lungirea alchilului. Rezultate optime se obţin utilizînd pentru sinteza răşinilor butilfenol de 100% cu un conţinut ridicat de izomer para.

BULWICKA, M., LICHECKI, J. şi WOJTANIA, W. Polimery, 33, nr. 4, apr. 1988, p. 123—126.

T.A.

Influenţa gradului de polimerizare asupra proprietăţilor fotochimice ale poliesterului obţinut din anhidrida acidului 3-azido-o-ftalic şi alcool polivinilic. Se descrie modul de sinteză a unor polimeri fotosensibili prin poliesterificarea anhidridei acidului 3-azido-o-ftalic cu alcool polivinilic de diferite mase moleculare. S-a găsit că prin creşterea gradului de polimerizare a fotopolimerului rezultat, capabil să absoarbă radiaţii în intervalul de lungimi de undă de 220—350 nm, se produce creşterea generală a fotosensibilităţii, pînă la o anumită valoare, după care sensibilitatea devine independentă de gradul de polimerizare. Un adaos de 2,6-diclor-4-nitroanilină ca sensibilizator deplasează sensibilitatea spectrală a polimerului în direcţia lungimilor de undă mai mari şi măreşte sensibilitatea generală. Polimerii studiaţi avînd grupări carboxi libere sînt solubili în soluţii diluate de alcalii, ceea ce permite prepararea unor soluţii apoase de polimer şi a unor compoziţii netoxice de fotopolimeri. Utilizarea acidului 4,4-diazidostilben-2,2-disulfonic în calitate de suprasensibilizator nu modifică intervalul spectral al sensibilităţii, dar măreşte fotosensibilitatea totală a polimerului.

SIEROCKA, M., TOCZEK, M. şi CWIKLINSKA, D., Polimery, 33, nr. 3, mart. 1988, p. 92—94.

T.A.

INGINERIE CHIMICĂ

Interfaţa dintre proiectarea şi reglajul unui proces. I. *Controlabilitatea procesului.* În stadiul preliminar al proiectării unui proces, modelele optime staţionare ale diferitelor alternative tehnologice sînt adesea necontrolabile, adică nu există suficiente variabile manipulabile pentru a statisface restricţiile de proces şi a optimiza toate variabilele de exploatare. Controlabilitatea poate fi restabilită prin: (1) modificarea schemei tehnologice adăugînd mai multe variabile manipulative; (2) supradimensionarea unor piese de utilaj, astfel ca restricţiile de proces să nu devină nici odată active pentru domeniul complet al perturbării procesului; (3) ignorarea optimizării variabilelor de lucru mai puţin importante. Scopul unei analize de controlabilitate este de a determina care dintre aceste alternative are cea mai mică repercusiune negativă asupra preţului. Articolul descrie un procedeu sistematic pentru evaluarea controlabilităţii procesului în fazele preliminare ale proiectării lui, astfel ca unele penalizări economice asociate cu un control să poată fi folosite drept un criteriu adiţional pentru aprecierea alternativelor de proces.

II. *Operabilitatea procesului.* În stadiul preliminar al proiectării unui proces, modelele optime staţionare ale diferitelor alternative tehnologice sînt adesea neoperabile. Însemnează că modelul optim staţionar fixează dimensiunile utilajului la valoarea medie a perturbaţiei, dar cînd apare perturbaţia în instalaţie, dimensiunile fixate de utilaj pot împiedica satisfacerea restricţiilor de proces sau pot împiedica ajustarea variabilelor de lucru în aşa fel încît să reducă considerabil cheltuielile de exploatare. Problemele de operabilitate pot fi rezolvate fie printr-o flexibilitate suficientă, fie prin elaborarea unei strategii de lucru alternative şi interesul este să se determine alternativa cu cea mai mică penalizare de cost. Prin evaluarea alternativelor de operabilitate în stadiul preliminar al proiectării unui proces, se pot include unele penalizări economice asociate cu un control ca un criteriu adiţional pentru aprecierea alternativelor fluxului tehnologic.

III. *Selectarea unui set de variabile controlate.* Prin rezolvarea problemei controlului optim staţionar în termenii perturbărilor semnificative şi ai variabilelor manipulative, valorile optime ale unor variabile operative şi/sau manipulative rezidă adesea în restricţii. Luînd aceste variabile restrictive drept variabile de control, sistemul cu legătură inversă (feedback) rezultat are aproape performanţa optimă, fără a mai fi nevoie să se determine toate perturbările sau să se calculeze direct toată strategia de control optim staţionar. În unele cazuri este posibil să se propună euristice pentru identificarea variabilelor controlate restrictive.

FISHER, W. R., DOHERTY, M. F. şi DOUGLAS, J. M., Ind. Eng. Chem. Res., 27, nr. 4, apr. 1988, p. 597—615.

A.W.

Pompe de vid în ingineria chimică. Pompele de vid au multiple domenii de aplicare în ingineria chimică: la separări prin distilare şi rectificare, cristalizări, uscări la temperaturi scăzute, în tehnica filtrării, la degazificări, evaporări etc. Din multitudinea de aplicaţii rezultă un număr mare de pompe de vid. În privinţa principiului de funcţionare, se deosebesc două tipuri de pompe de vid: pompe care, într-o singură treaptă sau în mai multe trepte, îndepărtează gaze sau vapori dintr-o instalaţie (sau un recipient) şi le transportă în atmosferă; pompe care sorb şi condensează pe pereţi gaze sau vapori care trebuie îndepărtaţi. Pornind de la o sistematizare generală a principiilor de funcţionare a pompelor de vid, sînt discutate în lumina dezvoltării şi funcţionării, tipurile cele mai importante pentru ingineria chimică: pompele cu inel de lichid, pompele cu placă turnantă, pompele cu jet. Se dă atenţia aspectelor care permit o comparaţie a avantajelor şi dezavantajelor prezentate de diverse tipuri de pompe. La prezentarea sistematică a criteriilor pentru alegerea pompelor de vid s-au avut în vedere şi puncte de vedere legate de inginerie chimică, protecţia mediului înconjurător, securitate şi economicitate. La aplicabilitatea celor trei tipuri de pompe de vid se subliniază modul în care aceste tipuri de pompe răspund cerinţelor indicate de criterii. Se face, în acest sens, o comparaţie între pompele cu inel de lichid şi cele cu placă turnantă.

TEIFKE, J. şi BOHNET, M., Chem. — Ing. — Tech., 60, nr. 5, mai 1988, p. 384—399.

E.B.

Transformatorul de căldură. Principii şi aplicaţii. Transformatoarele de căldură folosesc în instalaţii în care se produce o trecere de căldură de la o temperatură dată, de obicei moderată, la o căldură utilă de temperatură superioară. Ele lucrează cu procese cu căldură de sorbţie, deci, spre deosebire de pompa termică cu compresie, necesită numai puţină energie mecanică sau electrică. Deşi principiile şi posibilităţile de aplicare ale transformatoarelor de căldură sînt de mult cunoscute, aceste utilaje au fost introduse de abia recent în procese industriale. În articol se discută un proces într-o singură treaptă, care lucrează cu un amestec de două componente, şi se prezintă diagramele p. T şi h, ale procesului. Se arată că randamentele, mărimea instalaţiei, şi prin aceasta costurile de investiţii şi de funcţionare, deci economicitatea procedeului, sînt determinate în mare măsură de alegerea amestecului de lucru. Sînt indicaţi parametrii pentru evaluarea unui proces şi cerinţele la care trebuie să răspundă substanţele cu care se lucrează. Alegerea substanţelor adecvate pentru lucru, pe baza criteriilor arătate, în care rol important au cele termodinamice, trebuie să corespundă şi unor puncte de vedere economice, cum sînt preţul şi disponibilitatea. În lumina acestor aspecte se face o comparaţie între diferite amestecuri folosite. În final sînt schiţate diferite posibilităţi pentru mărirea temperaturii utile şi cîteva consideraţii cu privire la economicitate. Se conclude că o aplicare a transformatorului de căldură este judicioasă numai atunci cînd stă la dispoziţie o căldură reziduală cu temperatură moderată, cu cel puţin 40°C peste temperatura ambiantă, şi concomitent există un necesar de căldură la temperaturi mai ridicate.

STEPHAN, K., Chem. — Ing. — Tech., 60, nr. 5, mai 1988, p. 335—348.

E.B.

Comportarea dinamică a reactoarelor cu curgere în bloc: modelul cu celule amestecate. A fost analizată şi descrisă comportarea dinamică a unor reactoare adiabatice cu pat fix şi curgere în bloc, care pot fi considerate ca structuri de bază sau module pentru unităţi de proces mai complexe şi mai interesante din punct de vedere industrial. Tehnica de soluţionare a problemei se bazează pe presupunerea existenţei unei serii de reactoare-tanc cu agitare sau celule. Asemenea schemă, avînd caracterul unei scheme-limită, s-a dovedit foarte adecvată pentru condiţii de stare staţionară. Creteriile adoptate s-au dovedit valabile pentru alegerea valorilor valabile pentru numărul de celule în model. Prin schematizarea reactorului ca o serie de reactoare perfect amestecate s-a obţinut un sistem de ecuaţii diferenţiale obişnuite. În afară de discutarea şi verificarea consistenţei modelului considerat pentru studiul sistemului în condiţii dinamice, este simulat şi analizat răspunsul sistemului la perturbanţe stabilite în prealabil. S-a căutat, de asemenea, să se elucideze posibilitatea unor corelaţii, în condiţii dinamice, între numărul de celule şi rigiditatea numerică la sistemul diferenţial rezultat.

PELLEGRINI, L., BIARDI, G., RANZI, E. şi BACCHETTA, A., Chim. Ind. (Milano), 70, nr. 4, apr. 1988, p. 71—77.

E.B.

Polimerizare cu transformare reglată. Reactor de laborator asistat de computer. Un nou reactor de laborator comandat de un microcomputer a fost utilizat pentru polimerizarea în emulsie, reglată şi programată în timp, a acetatului de vinil, în regim discontinuu şi semidiscontinuu. Se dau şi se discută schema-bloc a unui asemenea reactor, fluxul tehnologic simplificat al reactorului asistat de microcomputer pentru polimerizarea în emulsie, ecuaţiile simplificate de bilanţ termic şi de materiale pentru calculul simultan al vitezei de reacţie şi al transformării funcţie de timp în cursul polimerizării, schema tehnologică pentru reglarea curbei transformare-timp la emulsionarea semicontinuă a acetatului de vinil cu dozarea monomerului, fluxurile termice prin transfer termic conductiv spre mantaua reactorului, densitatea dispersiei ca funcţie a timpului de reacţie pentru polimerizarea în emulsie a acetatului de vinil cu alimentare de monomer reglată de gradul de transformare şi curbele transformare-timp determinate din bilanţul termic faţă de cele deduse din valorile de densitate. În concluzie se arată că reactorul de laborator asistat de computer reprezintă nu numai un calorimetru de reacţie eficient pentru determinarea cantitativă a căldurii generate, a entalpiilor de reacţie şi a altor date calorice şi cinetice, ci prin aceasta poate servi şi la realizarea de progrese privind îmbunătăţirea calităţii produsului, a selectivităţii, a securităţii în funcţionare, a capacităţii reactorului şi a reproductibilităţii proceselor discontinue şi semidiscontinue.

MORITZ, H.—U., Chem. Ind. 111 nr. 5 mai 1988, p. 100—106.

A.W.

Separarea mecanică a bioproduselor. Pentru fiecare problemă, tehnica corespunzătoare? Lichidele de fermentaţie tipice au în general proprietăţi care fac separarea cît se poate de dificilă: dimensiunile mici ale particulelor, vîscozitate mare a soluţiei de la fermentare, diferenţe mici de densitate între particule şi mediu, componenţe mucilaginoase, compresibilitatea biomasei. Toate acestea duc la pretenţii ridicate faţă de procesele de separare utilizate. O tehnică de separare frecvent utilizată este filtrarea. Ea poate fi realizată ca filtrare de suprafaţă şi ca filtrare de adîncime. O altă posibilitate de diferenţiere o oferă modul cum curge suspensia spre stratul filtrant: perpendicular pe suprafaţă, ca la filtrarea statică (filtrare cu turtă de filtrare) sau tangenţial la suprafaţă, ca la filtrarea în curent transversal. Principiul de separare este mărimea particulelor, cu excepţia hiperfiltrării (osmoză inversă). Aici intervin şi efectele de solubilitate şi procesele de difuziune în membrană. Forţa motoare este diferenţa de presiune, atît în cazul utilizării presiunii, cît şi în cel a vidului. Hotărîtoare pentru o bună filtrabilitate este aglomerarea particulelor, care poate fi influenţată şi îmbunătăţită prin floculanţi.

Pentru separarea bacteriilor sînt necesare forţe centrifuge mari. Se discută caracteristicile şi domeniile de utilizare ale centrifugelor cu sită, cu decantare, cu separare în camere, cu ţevi şi cu talere, cu autosepararea nămolului.

GÖLKER, CH. F., Chem. Ind. 111, nr. 5, mai 1988, p. 77—83.

A.W.

INDUSTRIE ANORGANICĂ

Analiza factorilor care influenţează consumul de energie la uzinele de sinteză a amoniacului. Unul din factorii critici ai fabricării de amoniac este consumul foarte ridicat de energie. Articolul se ocupă de analiza indicelui de consum specific de energie, de studiul şi de criteriile acestei analize la uzinele de amoniac de mare capacitate, cu sistem de generare de abur integrat. Sînt tratate pe scurt pierderile de energie la fabricarea de amoniac bazată pe reformarea gazului metan. În continuare se dau cîteva soluţii evidente pentru micşorarea consumului specific de energie, printre altele se relevă efectul exercitat asupra eficacităţii de întîrziere de pornire a uzinei, de deranjamentele în funcţionare şi de oprirea proceselor tehnologice. Se prezintă cîteva exemple practice pentru reducerea consumului de energie ducînd la rezultate importante prin modificarea procesului de pornire, transformarea sistemului de relaţii dintre fluxul de material şi de energie şi prin valorificarea conţinutului de energie termică al proceselor tehnologice la temperatură scăzută.

PLEVA, L. şi BLAZSEK, I., Magy. Kem. Lapja, 43, nr. 5, mai 1988, p. 189—194.

A.W.

Optimizarea procedeului de piroliză a lignitului din Mariţa-iztok Bulgaria, în curent de vapori de apă. S-a aplicat metoda planificării matematice a experimentului în cercetarea procedeului menţionat în titlu. Se dau caracteristicile lignitului folosit, matriţa după care s-au planificat experimentele şi rezultatele calculelor. S-a stabilit dependenţa cantitativă a randamentului în produs lichid ce rezultă la această piroliză, de temperatură, cantitatea de vapori de apă, viteza de încălzire şi timpul de reacţie, determinîndu-se condiţiile optime de conducere a procesului. Temperatura reprezintă factorul determinant în desfăşurarea pirolizei studiate.

LIUŢKANOV, L., MINKOVA, V., BUDINOVA, T. şi ANGHELOVA, G., Himia i Industria (Sofia), 60, nr. 4, apr. 1988, p. 156—157.

T.A.

Îngrăşăminte cu acţiune prelungită conţinînd produse de condensare ureo-formaldehidice. După o trecere în revistă privind tipurile de îngrăşăminte menţionate în titlu, se descriu lucrările de cercetare tehnologică care se efectuează în Polonia timp de peste 10 ani, în vederea obţinerii unor îngrăşăminte de acest gen. Tehnologia cuprinde următoarele etape: prepararea unui suport de polimer; introducerea componentelor de îngrăşăminte, în special a ureei, şi omogenizarea; introducerea formaldehidei şi policondensarea; uscarea cu granulare. Îngrăşămintele obţinute conţin 20—25% azot şi această valoare poate fi adusă la 30—35% prin modificări tehnologice neînsemnate. Preţul de cost al produselor obţinute se situează la nivelul preţurilor îngrăşămintelor ureice uzuale realizîndu-se o serie de avantaje ca: economie la costul lucrărilor agrotehnice, economie datorită micşorării dozei de uree pură în perioada de vegetaţie cu 30—50%, îmbogăţirea solului în humus pe seama componentei de polimer, micşorarea pericolelor ecologice. Experimentarea în cîmp a confirmat posibilitatea utilizării acestor îngrăşăminte şi eficacitatea lor.

LASZKIEWICZ, B., Chemik, 41, nr. 2, febr. 1988, p. 31—34.

T.A.

INDUSTRIE ORGANICĂ

Sinteza alcoolilor graşi nesaturaţi C_{12-14} prin metateza compuşilor oleochimici. Metateza alcoolului oleilic sililat cu un amestec de izomeri de *n*-hexene duce, cu scurtarea catenei, la un amestec de silileteri C_{11-13} nesaturaţi utilizînd $Re_2O_7/Al_2O_3 + SnMe_4$ drept catalizator, la 65°C, în 2 ore. În acelaşi mod, 10-undecanolul sililat este transformat, cu lungirea catenei, într-un amestec de silileteri C_{12-14}. O transformare de 77% se obţine chiar la un raport molar Re_2O_7:C_{11}-silileter: *n*-hexene de 1:400:800. Alcoolii graşi C_{12-14} nesaturaţi terminal se obţin prin disocierea reductivă a uleiului de Jojoba cu $HAl(i\text{-}C_4H_9)_2$, sililarea alcoolilor graşi C_{20}/C_{22} nesaturaţi obţinuţi urmată de metateza silileterilor cu etilenă (50 bar, 65°C, 24 ore). După disocierea grupei protectoare sililice şi distilare, randamentul global în alcooli este de 70% din cel teoretic. Compoziţia alcoolilor graşi (62% C_{12}, 25% C_{14}) este similară cu cea a acizilor graşi derivaţi din uleiul de cocos sau de sîmbure de palmier.

WARWEL, S., DÖRING, N. şi DECKERS, A., Fat Sci Technol., 90, nr. 4, apr. 1988, p. 125—129.

A.W.

Disocierea săpunului — în proces continuu şi ecologic inofensiv. În rafinarea clasică a uleiurilor vegetale, acizii graşi liberi sînt saponificaţi şi separaţi prin centrifugare de ulei. Soluţia de săpun centrifugată mai conţine ulei neutru şi substanţe mucilaginoase nehidratabile. Emulsia astfel formată împiedică disocierea şi separarea fazei apoase de faza uleioasă de acizi graşi. Din această cauză, de multe ori se lucrează cu un mare exces de acid sulfuric şi abur direct pentru încălzire şi agitare. Aburul direct antrenează acizi graşi şi acid sulfuric sub formă de aerosol şi trebuie spălat înainte de evacuarea lui în atmosferă. Dacă amestecul provenit de la centrifugare este supus unei reacţii de saponificare, disocierea poate fi efectuată în mod continuu, prin adăugare de acid sulfuric reglată prin intermediul *p*H-ului, fără abur direct. Astfel se realizează o importantă condiţie pentru un proces de disociere inofensiv sub aspect ecologic.

GOSEWINKEL, L. şi KNUTH, M., Fat Sci. Technol., 90, nr. 4, apr. 1988, p. 155—158.

A.W.

Acid izostearic pentru utilizări cosmetice. Acidul izostearic şi derivaţii săi îşi găsesc utilizări crescînde în industria cosmetică. Aceasta se datoreşte îmbunătăţirii calitative considerabile a acidului izostearic în ce priveşte culoarea, stabilitatea culorii, mirosul şi compoziţia constantă, precum şi disponibilităţii acestor compuşi şi a unui număr sporit de derivaţi în cantităţi practic nelimitate. Obţinerea acidului izostearic de calitate cosmetică are loc printr-un proces extrem de complicat, care implică numeroase faze. Din această cauză, la ora actuală există puţini producători de acid izostearic. După cum au dovedit cercetările recente, majoritatea acidului izostearic constă din acizi graşi (în special cu C_{18}) monometil ramificaţi, în care grupele metil se află aproximativ la mijlocul catenei de acid gras. Un produs optim pentru scopuri cosmetice trebuie să îndeplinească următoarele condiţii: cifră de iod mică, culoare deschisă, lipsă de miros, conţinut redus de acizi graşi nesaturaţi, de acizi graşi cu catena scurtă şi de nesaponificabile, compoziţie stabilă. Domeniul de utilizare principal al acidului izostearic şi al derivaţilor săi este industria de uleiuri lubrefiante. Alături de alte numeroase utilizări (textile, materiale plastice), industria cosmetică este pe cale de a deveni al doilea domeniu de utilizare ca importanţă. Acidul izostearic se utilizează mai rar ca atare în formulările cosmetice, ci mai curînd ca esteri (izopropilic, de glicerină, izostearat de poliglicerină, izostearildigliceridsuccinat, ester glicolic, ester de sorbitan, pentaeritritizostearat), ca alcooli izostearilici (izostearilizostearat, izostearilneopentanoat, izostearilerucat, izostearilbenzoat) şi sub formă de alţi derivaţi (glicerinmonoizostearaţii etoxilaţi, izosteratul de sorbitan etoxilat, izostearilalcooli etoxilaţi, alcanolamide etc). Acizii izostearilici aflaţi actualmente în comerţ sînt practic cu totul lipsiţi de toxicitate şi foarte uşor biodegradabili.

HAASE, K. D., TAYLOR, G. şi SMITH, P. A., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 114, nr. 7, 21 apr. 1988, p. 231—233.

A.W.

Utilizarea de poliorganosiloxani pentru modificarea răşinilor alchidice. S-au sintetizat trei serii de răşini alchidice „grase" din 0,46—0,50 mol. ulei de soia, 0,22 moli pentaeritrită, 0,27—0,32 moli anhidridă ftalică şi 0,001 moli anhidridă maleică. Pe acestea s-au studiat posibilităţile de modificarea lor prin adaos de oligomeri siliconici din import şi indigeni. S-a stabilit că oligomerul de producţie R.P.P. — P-10 poate fi folosit ca agent de modificare a sistemului răşină alchidică de soia: siloxan în raport 3:1. Chiar dacă pentru fabricarea oligomerului P-10 se vor folosi în continuare parţial materii prime din import, soluţia de modificare menţionată ar duce la reducerea aportului valutar cu circa 50%. În cazul utilizării amestecurilor răşină-silicon se pot realiza acoperiri de protecţie rezistente la temperaturi pînă la 250° C, ceea ce duce la concluzia că, la cererea beneficiarilor, se pot obţine în mod similar şi lacuri cu stabilitatea termică ridicată.

RAJCZAKOWSKA, Z., Chemik, 41, nr. 3, mart. 1988, p. 75—77.

T.A.

Un adeziv elastic de tip poliuretanic obţinut prin policondensare, pentru lipirea materialelor polare. S-a cercetat posibilitatea utilizării drept adezivi pentru încălţăminte, a polimerilor de condensare de tip poliuretanic, obţinuţi din oligooxialchilen-policarbonaţi, formaldehidă şi uree, derivaţi ai ureei sau fenoli. S-a elaborat un adeziv elatic pe bază de oligooxi-propilencarbamat, şi dimetoximetiluree întărit cu acidul percloric la 20—90°C pentru lipirea pielii naturale şi sintetice folosite pentru partea superioară a încălţămintei, de talpa din poliuretan sau cauciuc. Pentru înlesnirea realizării îmbinării şi prelungirea duratei de serviciu a acesteia, amestecul adeziv se diluează cu metanol, îmbinarea se încălzeşte cu un radiator IR timp de 30—90 s, pînă la temperatura de 80°C realizîndu-se o rezistenţă preliminară de 1 dN/cm după 30 min. Urmează climatizarea timp de 24 ore la temperatura ambiantă după care se realizează rezistenţa totală, care depăşeşte rezistenţa materialelor lipite. Prezenţa unui catalizator acid nu duce la modificarea rezistenţei lipiturii prin îmbătrînire.

WIRPSZA, Z. şi PIOTROWSKA, M., Polimery, 33, nr. 3, mart. 1988, p. 99—103.

T.A.

MEDICAMENTE

O nouă formulă de fabricaţie conţinînd o combinaţie de trimetroprim şi sulfometoxazol. Pentru prepararea a 2 mg de supozitoare conţinînd cîte 400 mg sulfometoxazol şi 80 mg trimetoprim s-a utilizat metoda fuziunii. Ca bază grasă de supozitoare s-a utilizat: Witepsol H 15 cu şi fără adaos de 10%. Tween 60; de asemenea s-a selectat ca bază solubilă în apă un amestec de polietilenglicol 6000, 4000 şi 1540 (în proporţii 47:33:20). Înainte de testare supozitoarele s-au stocat la 3—5°C, timp de două zile, după care alte două zile la temperatura camerei. S-au determinat proprietăţile fizico-chimice constatîndu-se că: au bune proprietăţi mecanice, conform cerinţelor, normelor în vigoare; omogenitatea greutăţii s-a încadrat în limitele acestora. Timpul de deformare pentru prepararea supozitoarelor s-a găsit a fi dependent de tipul bazei utilizate şi de: 11,19 şi 29 min. în cazul: Witepsol H 15 conţinînd 10% Tween 60, Witepsol H 15 şi respectiv amestec de polietilenglicol. Rezistenţa mecanică a fost de 3, 3,4 şi 3,5 kg pentru aceeaşi secvenţă de baze. Încorporarea Tween 60 în Witepsol H 15 a determinat o scădere atît a timpului de deformare cît şi a rezistenţei mecanice a supozitoarelor. Timpul de dezagregare al supozitoarelor a scăzut pe măsura adăugării de Tween sau Span. Absenţa unei interacţiuni dintre medicamente şi polimerii polietilenglicolici s-a confirmat prin spectrofotometrie şi investigaţii prin cromatografie în strat subţire. λ max. al spectrului în ultraviolet, a ambelor medicamente, ca atare sau în prezenţa polimerilor polietilenglicolici, utilizaţi a fost acelaşi. Spectrul în infraroşu nu a fost afectat de prezenţa polietilenglicolului. Cromatograma obţinută prin cromatografie în strat subţire a prezentat numai două pete corespunzătoare medicamentelor de bază.

ABD EL — GAWAD, A. H., RAMADAN, E. şi NOUH A. T. Pharm., Ind. 50, nr. 2, febr. 1988, p. 257—260.

M.M.

Designul şi dezvoltarea unei forme perorale de teofilină cu eliberare controlată. Principalul obiectiv în designul formei de dozaj cu eliberare controlată a constat în dezvoltarea unui comprimat cu doză unică care ar trebui să elibereze teofilina într-un ordin 0 de mărime, pe o perioadă de 12 ore, cu o viteză de eliberare controlată. Forma ideală peroralâ de teofilină cu eliberare controlată ar trebui să permită obţinerea unei concentraţii sangvine constante analoage cu viteza constantă de infuzie intravenoasă. S-au alcătuit nouă formule de fabricaţie prin schemă de optimizare în care cantităţile de principiu activ, apă distilată şi talc au fost aceleaşi variind cantităţile de hidroxipropil metil celuloză. Schemele se reprezintă grafic şi conţinutul diferitelor formulări tabelar. După optimizarea preliminară eliberarea in vitro din formulele A,B,C, şi D a prezentat tendinţe similare în privinţa eliberării teofilinei, timp de 2 ore în cazul fiecărei formulări, variind gradul acesteia. După a doua optimizare formulele D_1, D_2 şi D_3 au prezentat similarităţi cu formula D (reprezentate grafic). Formula D_1 avînd cel mai mic fluid de granulare (0,09 ml/unitate) s-a comparat cu formula D_2 (0,11 ml/unit.) şi D_3 (0,13 ml./unit.), prezentînd cea mai bună eilberare a principiului activ. În contrast, formula D_3 a prezentat o viteză de eliberare scăzută, explicabilă datorită capacităţii crescute de liere pe măsura creşterii cantităţilor de fluid de granulare. Studiul întreprins indică o selecţie raţională a celei mai bune formule de fabricaţie, cea mai bună fiind D_2 comparativ cu D_1, care a prezentat o liniaritate redusă, dar a permis eliberarea în bune condiţii a principiului activ, sau cu formula D_3 care a avut bună liniaritate dar o redusă viteză de eliberare a principiului activ şi în cantitate mică.

RITSCHEL, W. A. şi GANGADHARAN, B., Pharm. Ind., 50, nr. 3, mart. 1988, p. 355—359.

M.M.

Comprimare directă a tabelelor diuretice. Avînd în vedere avantajele tehnicii de comprimare directă, pentru soluţionarea problemei biodisponibilităţii/bioechivalenţei hidroclorotiazidei, s-a aplicat respectiva tehnică, utilizînd un amestec de Avicel şi Emcompress (50:50) evaluîndu-se eficacitatea dezagregării în cazul utilizării carboximetilcelulozei reticulate, comparativ cu amidonul de porumb. S-a constatat că malaxorul turbulă a fost mai eficient decît cel în formă de V cu manta dublă, utilizat pe scară largă. Amestecul de Avicel/Emcompress s-a dovedit un excipient potrivit pentru comprimarea directă a hidroclorotiazidei; fluxul acestuia în timpul comprimării a fost satisfăcător, obţinîndu-se comprimate cu o excelentă uniformitate a greutăţii indiferent de tipul şi concentraţia dezagregantului utilizat. În cazul utilizării apei distilate ca mediu de dezagregare, amidonul de porumb a micşorat dezagregarea comprimatelor. Pe de altă parte, Ac-Di-Sol la concentraţia cea mai redusă utilizată, de 0,2% g/v, a determinat un timp de dezagregare mai mic de 30 min. Utilizînd HCl 0,1 N ca mediu de dezagregare, amidonul de porumb a fost eficace la o concentraţie de 2% şi peste nivelul acestuia. Rezultatele dizolvării au indicat că potrivit cerinţelor USP XXI controlul comprimatelor de hidroclorotiazidă a pus în evidenţă nu mai puţin de 60% din cantitatea marcată de $C_7H_8Cl\,N_3O_4S_2$ care a fost dizolvată în 30 min., utilizînd aparatura 1, la 150 rpm. în 900 ml. de HCl 0,1N. AC—Di—Sol s-a dovedit superior amidonului de porumb din punct de vedere al dizolvării, în 50% din timpul limită admis. Pe măsura creşterii concentraţiei de Ac—Di—Sol în formula de fabricaţie, s-a eliberat o cantitate mai mare de substanţă activă. Comprimatele obţinute au avut o foarte bună rezistenţă mecanică şi valori scăzute ale friabilităţii. Efectul dezagreganţilor asupra parametrilor fizici ai comprimatelor şi timpului de dezagregare a acestora, precum şi comparaţia eficacităţii utilizării celor două tipuri de malaxoare şi uniformitatea conţinutului de hidroclorotiazidă din amestecuri şi comprimate, se prezintă tabelar.

SAKR, A. şi SIDHOM, M. Pharm. Ind. 50, nr. 1, ian. 1988, p. 105—107.

M.M.

Derivaţi naturali de antrachinone. O serie de preparate laxative, pe piaţa mondială, conţin drept principii active compuşi cu structură antrachinonică, care diferă din punctul de vedere

al gradului de oxidare (antrachinonă, 10-deoxoantrachinonă sau antronă, 10-hidroxiantracen sau antranol) şi al tipului şi numărului de substituenţi prezenţi în partea agliconică, care este regăsită în natură ca mono şi diglozide. Principalele antrachinone prezente într-o serie de plante din familii de Leguminoase Cesalpinodeae, Rhamnaceae, Poligomaceae şi Liliaceae sînt crysofanol, alocemodin, rein, frangulaemodin şi fiscion. Aceşti compuşi pot fi găsiţi ca lo-oxoderivaţi (antrone) şi în funcţie de *p*H şi mediu, de asemenea, în forma cunoscută tautomerică, ca antranol. Antranolele pot suferi o dimerizare oxidativă, rezultînd diantrone (homo şi heterodiantrone), dependent de faptul dacă nucleele antronice implicate în dimerizare sînt identice sau diferite. Fiecare din aceşti compuşi au o denumire comună. De exemplu, reindiantrona este denumită sennidin, aloe-emodinfrangulaemodin-diantrona este denumită palmidin A, aloe-emodincisofanol-diantrona este denumită palmidin B., etc. Deoarece formarea de structură diantronică implică generarea a doi centrii de chiralitate (C−10 şi C−10'), aceeaşi diantronă poate fi găsită sub formă de o serie de izomeri optici. De exemplu, dimerizarea reinantronei rezultă în formarea de sennidin A optic activă şi a celei inactive optic în formarea de sennidin B. Antronele se oxidează uşor, oxigenul prezent în atmosferă fiind suficient pentru a favoriza procesul de dimerizare. Acest fapt explică instabilitatea considerabilă a acestor compuşi.

BOMBARDELLI, E., PIFFERI. G., Boll. Chim. Farma. 127, nr. 1, ian. 1988, p. 3—12.

M.M.

Sinteza şi farmacocinetica ameziniu metil sulfatului. Ameziniu metil sulfat, medicament unic antihipotensiv, cu ciclul benzenic U marcat la C^{14} (33 mCi/422 mg) s-a sintetizat pornind de la anilină (U—^{14}C) clorhidrat, cu un randament total de pînă la 10%. Preparatul, în cantitate de 422 mg, s-a purificat prin recristalizare din 50 ml. de acetonitril, după diluţie cu 726 μg. compus nemarcat, obţinîndu-se 30 m Ci/1,025 g (29,2 μ Ci/mg), de prisme incolore. Analiza cu diluţie inversă şi cromatografia pe strat subţire au pus în evidenţă o puritate radiochimică > 99%. S-a studiat farmacocinetica, biologic, metaboliţii de referinţă: 5-amino-2-fenil-3(2H)-piridazinona (MV), 5-amino-4-hidroxi-2-fenil-3(2H)-piridazinona şi 5-amino-2-(*p*-hidroxifenil)-3(2H)-piridazinona (MIV), fiind furnizaţi de firma Knoll. Radioactivitatea ameziniu metil sulfatului, în produse biologice, a fost de aproximativ 0,3 μg eq/g. S-au identificat şi cei mai noi metaboliţi hidroxil ameziniu şi glucoronidul său, prin cromatografie în strat subţire şi spectrometrie de masă. Sinteza se prezintă schematic şi rezultatele obţinute, ca urmare a testărilor efectuate, se reprezintă grafic şi se prezintă tabelar.

NAMBU, K., YOSHIDA, K., KAGEMOTO, A., MATSUMOTO, K., ş.a., Arzneim. Forsch. Drug Res. nr. 7, iun. 1988, p. 909—912.

M.M.

Sterilizarea prin căldură de bioindicatori în propilenglicol şi amestecuri ale acestuia cu apa. S-a investigat comportarea a două specii de spori formatori de Bacillus subtilis var. niger şi Bacillus stearotermofilus, în timpul sterilizării prin căldură, într-un solvent hidrofil neapos, propilenglicol şi în amestecuri ale acestuia cu apa. Pentru sterilizare soluţiile s-au umplut în fiole de 2 ml pînă la 2,2 ml. care s-au încălzit într-o baie de glicerină fiind suficientă o perioadă de 1 minut, de fierbere, după rezultatul determinării valorii Fo-echivalent. Fiolele s-au încălzit la diferite temperaturi, la perioade de timp diferite. O fiolă a fost îndepărtată la un anumit interval şi răcită imediat prin imersie în apă rece. Timpul în minute, necesar omorîrii tuturor sporilor în suspensie, s-a definit ca un timp de omorîre termal. Testul de sterilitate a soluţiilor conţinînd polietilenglicol s-a obţinut prin metodele uzuale ale filtrării prin membrană. Soluţiile conţinînd polietilenglicol 300 nu au trebuit să fie filtrate. neprezentînd nici un efect inhibitor; 1 ml. de soluţie inoculată şi încălzită s-a pipetat în apă distilată sterilă într-un aparat cu filtru steril, s-a filtrat, s-a spălat de trei ori cu apă şi s-a acoperit cu Trypticase Soy Boroth. Soluţiile cu TSB s-au incubat la 37°C şi respectiv 54°C, timp de 5—7 zile, după care s-a efectuat un control al soluţiei inoculate neîncălzite. S-a constatat că cea mai mică rezistenţă a sporilor uscaţi de Bac. stearoth a avut loc între valorile aw de 8—1. O comportare similară a Bac.stearoth s-a observat în propilenglicol cu 40% apă. Glicerina, polietilenglicol 300, glucoza şi propilenglicolul pot permea prin straturile sporilor. Prin interacţiunea compusului specific porului, acidul dipicolinic şi chelatul său calcic cu ADN şi ARN, poate avea loc o stabilizare a acizilor nucleici, care determină creşterea rezistenţei la încălzire. Aceste stabilizări între sporii bacteriilor au un efect de inhibare a procesului de denaturare a proteinelor, enzimelor şi ADN. Apa, ea însăşi, poate acţiona ca un agent protector faţă de această denaturare, avînd loc probabil o stabilizare maximă a enzimelor în propilenglicol, cu 2% şi respectiv 4% apă.

PHILLIP, B. şi SUCKER, H.; Pharm. Ind. nr. 3, mar. 1988, p. 360—363,

M.M.

Studiu comparativ al biodisponibilităţii Floctafeninei, din capsule şi supozitoare. Supozitoarele cu floctafenină s-au preparat prin aplicarea tehnicii de fuziune. Cantitatea necesară de principiu activ s-a dispersat în baza de supozitoare topită obţinîndu-se supozitoarele, care s-au stocat timp de 2 şi 3 zile la 3—5°C şi apoi la temperatura camerei înainte de evaluare. Floctafenina, 2—3 dihidroxi propil 2(7-clor-chinol-4-ilamino) benzoat, asemănătoare structural cu glafenina, 2,3-dihidroxi propil o/8-trifluor-metil-chinol-4-ilamino) benzoat, studiată deja din punct de vedere farmacocinetic. Se propune o nouă metodă de determinare în fluidele biologice care pe baza rezultatelor privind absorbanţa spectrofotometrică s-a apreciat ca potrivită pentru analiza floctafeninei, utilizînd procedee de extracţie anterioare. Testarea preciziei şi experimentările prin cromatografie în strat subţire au asigurat că, metoda este aplicabilă la urmărirea concentraţiilor de medicament, la diferiţi timpi, din diferite formule de fabricaţie. S-a constatat că metaboliţii au fost extraşi prin n-butanol alcalin, avînd aceeaşi valoare Rf ca şi floctafenina pură. Studiul a demonstrat că rezultatele au variat între 99,4 şi 102,4% şi deviaţia standard a fost de ± 1,3. Rezultatele au indicat o precizie de 101,8% şi o deviaţie standard de 0,2. Rezultatele, care se prezintă tabelar şi se reprezintă grafic, sînt similare cu cele obţinute în cazul glafeninei şi azapropazonei din supozitoare şi capsule, în cazul floctafeniei disponibilitatea fiind mai bună din capsule decît din supozitoare.

RAMADAN E.M. EL HELEW, A., EL-SAID, Y. Pharm. Ind. 50, nr. 4, apr., 1988, p. 491—493.

M.M.

PETROCHIMIE

Cu privire la gradul de schimb la distilarea extractivă pe exemplul obţinerii benzenului dintr-o fracţiune de benzină. Pentru obţinerea de compuşi aromatici dintr-o fracţiune de benzină, industrial se aplică extracţia lichid—lichid, urmată de obţinerea pe cale distilativă a compuşilor aromatici C_6-C_8, şi distilarea extractivă pentru obţinerea preponderentă a unui compus aromatic. Autorii au urmărit obţinerea de benzen din gazolină prin distilare extractivă. Cercetările au fost efectuate cu o coloană industrială cu 102 talere cu clopote. Drept agent de extracţie s-a folosit dimetilformamidă (DMF), respectiv fenol. S-a stabilit un grad de schimb cu circa 25% mai mic decît în cazul unei distilări uzuale. Pentru transferul de masă la distilarea extractivă a fost elaborat, pe baza cercetărilor teoretice şi experimentale pe talere cu clopote, un model matematic, care a fost aplicat la distilarea extractivă descrisă, într-o coloană industrială cu talere cu clopote. Cu acest model matematic şi ţinînd seamă de viscozitatea mai mare şi de proporţia de extractant în faza lichidă s-au obţinut rezultate în concordanţă satisfăcătoare cu rezultatele experimentale.

HENNIG, R., ARIT, R. şi WEISS, S., Chem. Tech. (Leipzig), 40, nr. 5, mai 1988, p. 195—198.

E.B.

Transformarea de substanţe la hidrorafinarea unor distilate medii. Într-o publicaţie anterioară a fost prezentată o metodă

nouă pentru caracterizarea unor procese hidrocatalitice. Ea a fost demonstrată pe exemplul hidrocracării unor distilate de vid. Metoda permite descrierea desfăşurării unor reacţii complexe prin indicaţii cantitative cu privire la hidrogenarea ciclurilor, ruperea de cicluri, ruperea de molecule şi rafinare. Prezenta lucrare se referă la aplicabilitatea acestei metode la hidrorafinarea unor distilate medii de ţiţei, proces în care transformările de substanţe au loc în măsură mult mai redusă decît la hidrocracare. Cercetarea se bazează pe hidrorafinări într-o instalaţie-pilot, la care s-au variat presiunea, temperatura şi sistemul catalitic. În toate cazurile s-a folosit ca materie primă o fracţiune petrolieră cu puncte de fierbere în domeniul 180—330°C, cu un conţinut de 0,77% S. În unele cazuri, zona de reacţie a fost divizată în două secţiuni, cu catalizatori diferiţi şi temperaturi de lucru diferenţiate. Pe baza unei analize a claselor de substanţe din produse, s-a efectuat o interpretare cantitativă a reacţiilor principale: hidrogenarea ciclurilor, ruperea ciclurilor şi rafinarea. S-a constatat că mai ales hidrogenarea şi reacţiile ei parţiale manifestă o dependenţă diferenţiată, interpretabilă, faţă de catalizator, presiune şi temperatură.

MÜLLER, E. şi HENZE, A., Chem. Tech. (Leipzig), **40**, nr. 5, mai 1988, p. 205—208.

E.B.

Posibilităţi la prelucrarea distilativă a extractului biolipidic. La producerea drojdiilor furajere din distilate petroliere rezultă ca produs final un extract de lipide şi hidrocarburi desemnat extract biolipidic. El reprezintă un amestec complex format din lipide microbiene, mai ales din fosfatide, gliceride, acizi graşi liberi şi steroli, în soluţie de carburant Diesel. În articol sînt prezentate rezultatele unor cercetări efectuate pentru descompunerea unui extract biolipidic în fracţiuni, pe cale distilativă. Testările au fost făcute cu o aparatură de vaporizare peliculară, iar rectificările au fost efectuate cu o coloană cu umplutură din fibre de sticlă. Ca fracţiuni s-au obţinut: hidrocarburi, acizi graşi liberi, fosfatide, pe lîngă alte lipide. Comportarea la distilare a extractului biolipidic şi compoziţia fracţiunilor sînt caracterizate pe bază de date experimentale şi modele de calcul pentru amestecuri complexe. Se prezintă o schemă-bloc a unui procedeu pentru prelucrarea unui extract biolipidic, care lucrează în trei trepte, avînd degazificarea drept treaptă preliminară. Produsele finale ale procedeului pot fi folosite direct, cu avantaje economice: obţinerea unui carburant Diesel, pregătirea unor fracţiuni de acizi graşi pentru scopuri industriale, utilizarea amestecului de fosfatide drept agent tensioactiv industrial.

SEIDEL, H., WINKLER, F., KÖHLER, U., MÜLLER H. şi VOIGT, B. Chem. Tech. (Leipzig), **40**, nr. 5, mai 1988, p. 211—215.

E.B.

POLUARE

Separarea prafului fin din gaze. De circa un secol, separarea particulelor din gaze, pe cale industrială, a urmărit două scopuri: motive de inginerie (îndepărtarea unor particule sub formă de produs dintr-un circuit de gaze sau purificarea unui gaz de proces pentru a putea fi prelucrat mai departe) şi motive de menţinere a purităţii aerului. Focalizarea intereselor şi problemelor din domeniul separării de particule din gaze s-a deplasat în ultimul timp la aşa-numite prafuri fine, deci prafuri cu fracţiuni predominant sub 10 μm, uneori chiar sub 1 μm. Limitele admisibile pentru emisiunile în aer sînt evaluate mult mai critic de la o normă la alta. De exemplu, în R.F.G., pentru unele emisuni, limitele admise au fost micşorate în 1986 cu un factor 100 în comparaţie cu 1974. Pentru separarea prafului fin din gaze există următoarele tipuri principale de aparate: cicloane, separatoare pentru separări pe cale umedă, filtre şi electrofiltre. Procedeele filtrante pot fi împărţite după tipul de filtru: filtre din fibre — care pot fi executate ca filtre de depozitare şi filtre de purificare — şi filtre cu strat de umplutură. O optimizare a instalaţiei, o îmbunătăţire a eficienţei şi a economicităţii presupune o cunoaştere a comportării aparatului. O îmbunătăţire a cunoştinţelor necesită însă o intensificare a străduinţelor de cercetare care să aducă o mai bună deslușire a proceselor fizice fundamentale, a influenţei exercitate de materiale şi a comportării aparaturii. În articol se descrie stadiul actual al tehnicii în acest domeniu, dar accentul este pus mai mult pe lucrările actuale de cercetare, tendinţele de dezvoltare şi probleme rămase încă deschise.

LÖFFLER, F., Chem. — Ing. — Tech., **60**, nr. 6, iun. 1988, p. 443—452.

E.B.

Urme de poluanţi organici în camerele de combustie ale instalaţiilor pentru dezafectarea pe cale termică. La foarte multe procedee industriale rezultă, ca urmare a unor reacţii incomplete sau reacţii secundare, diferite reziduuri, care trebuie îndepărtate. Una din cele mai des aplicate metode de dezafectare este arderea la temperaturi ridicate. În acest scop, s-a impus, prin capacitatea de încărcare practic universală, un tip de instalaţie care constă dintr-o combinare de cuptor rotativ cu o cameră de combustie suplimentară. La arderea unor reziduuri clorurate în instalaţii există posibilitatea principială de formarea unor poluanţi organici în urme. În special în ultimii ani a fost mult discutată formarea de dibenzodioxine şi debenzofurani policloruraţi (PCDD, PCDF), substanţe de deosebită toxicitate. Ca urmare, la dezafectarea termică a hidrocarburilor clorurate trebuie să se aleagă acei parametri de lucru la care formarea unor asemenea poluanţi să fie împiedicată. Pe baza cineticii de descompunere pentru unii compuşi organici cloruraţi, stabilită în laborator, a fost cercetată dependenţa distrugerii termice a unor asemenea compuşi de temperatură, durată de menţinere în camera de combustie suplimentară şi concentraţie de oxigen. S-a stabilit că, în condiţii ideale de curgere, o distrugere de 99,999% poate fi realizată de abia la temperaturi de peste 900°C şi o durată de şedere de circa 1,5 s; substanţele testate, anume PCB (bifenili policloruraţi), PCDD şi PCDF, se comportă similar în privinţa stabilităţii termice. O evaluare a condiţiilor de combustie, pe baza unor situaţii ideale de curgere pentru reducerea la minim a poluanţilor, este însă nesigură. Pentru aceasta, pe lîngă indicaţii cu privire la cinetica de distrugere, mai sînt necesare indicaţii cu privire la gradul de reamestecare. Prin stabilirea aproximativă a unui indice de dispersie axială, locală, pentru o curgere turbulentă, în conductă, respectiv prin stabilirea unui indice de dispersie axială în reactor prin măsurători ale duratei de şedere, poate fi arătată, cu ajutorul unui model de dispersie axială, influenţa exercitată de reamestecare. Tocmai în cazul unor poluanţi organici în urme, la care deci se cer concentraţii extrem de reduse de componente în cazul rezidual, concentraţia reziduală relativă, c/c_0 stabilită cu respectarea influenţei unei reamestecări, este cu cîteva ordine de mărime mai mare decît la o comportare ideală. Această diferenţă este puternic influenţată de cinetica de descompunere; la o cinetică „rapidă", influenţa devine mai mare. O comparaţie între desfăşurarea reală temperatură/durată de şedere într-o instalaţie de combustie pentru reziduuri cu profilul de cerinţe foarte conservative a arătat că, în condiţii „normale" de funcţionare a instalaţiei, se poate realiza o distrugere satisfăcătoare a poluanţilor cloruraţi eventual formaţi.

HASBERG, W. şi RÖMER, R., Chem. — Ing. — Tech., **60**, nr. 6, iun. 1988 p. 435—443.

E.B

Cercetarea influenţei degajărilor de substanţe fitotoxice de la instalaţia de fabricare a 2,4-D asupra vegetaţiei de pe terenurile fabricii. Se descriu rezultatele cercetării privind vătămarea vegetaţiei din teritoriul uzinei de către substanţe fitotoxice, mai ales fenoli cloruraţi degajaţi de la fabricarea erbicidului 2,4-D. S-au urmărit răspîndirea şi intensificarea daunelor în anii '70 şi efectele pozitive ale măsurilor tehnico-organizatorice luate în anii '80 cînd degradarea mediului înconjurător s-a redus considerabil prin combaterea degajărilor menţionate. S-a constatat că efectele dăunătoare se resimt la nivelul solului; aplicarea metodelor de agricultură intensivă şi încetarea sau reducerea degajărilor fitotoxice favorizează dezvoltarea plantelor şi accelerează descompunerea substanţelor dăunătoare acumulate în sol.

FRANEK, M., Chemik, **41**, nr. 2, febr. 1988, p. 38—40.

T.A.

Reducerea mirosurilor nocive prin oxidare catalitică. Mirosurile neplăcute alcătuiesc o categorie uşor depistabilă a poluării atmosferei. Principala dificultate a suprimării lor provine de la faptul că mirosurile pot fi provocate chiar de cantităţi extrem de mici de substanţe. Măsurarea mirosurilor ridică şi ea probleme. Dintre numeroasele procedee elaborate pentru reducerea mirosurilor, metodele cu ardere posedă acea proprietate singulară de a transforma marea parte a componenţelor care provoacă mirosul neplăcut, într-o singură treaptă, în componenţe ce pot fi eliberate în atmosferă. Numeroşi vapori şi gaze cu mirosul neplăcut se compun dintr-un amestec de compuşi organici, care pot fi convertiţi în prezenţa aerului, prin menţinerea lor un timp corespunzător la o temperatură suficient de ridicată, în dioxid de carbon şi vapori de apă, inodori. Dat fiind necesarul energetic cît se poate de ridicat al arderii termice, arderea catalitică poate da în numeroase cazuri soluţii favorabile, dacă este cuplată cu o activitate inginerească adecvată. Se discută principalele caracteristici ale proceselor deodorizante prin oxidare catalitică. Se expune domeniul de aplicabilitate şi se enumeră compuşii catalitic oxidabili testaţi la scară de laborator sau industrială. Se dau două exemple de procedee utilizate şi testate industrial. Rezultatele obţinute sînt favorabile.

WELTHER, K., Magy. Kém. Lapja, **43**, nr. 3—4, mart. — apr. 1988, p. 116—121.

A.W.

Utilizarea beta-ciclodextrinei la epurarea biologică a apelor reziduale toxice, de provenienţă industrială. În prezenţa pesticidelor (Folpet, Captan, Karathane, TMTD etc.), a nitrofenolilor şi a *p*-clorfenolului, activitatea nămolului activ (a nămolului biologic) scade. Prin adăugare de beta-ciclodextrină (β-CD), această intoxicare poate fi considerabil micşorată, căci β-CD formează cu cele mai diferite molecule-oaspete toxice (de exemplu pesticide, clorfenoli etc.) complecşi gen cluster. La unele pesticide (Captan, Folpet) şi la *p*-clorfenol s-a constatat chiar, în prezenţa β-CD, o creştere a activităţii. Aceasta se poate explica prin aceea că complexul format de substanţele toxice cu β-CD exercită o acţiune stimulatoare asupra nămolului activ. Nămolul activ s-a adaptat la Captan şi la apele reziduale din industria de medicamente în prezenţa β-CD mai repede decît în lipsa acesteia din urmă.

OLÁH, J., CSERHÁTI, T. şi SZEJTLI, J., Magy. Kem. Lapja, **43**, nr. 3—4, mart. — apr. 1988, p. 104—112.

A.W.

Controlul apelor reziduale ca protecţie preventivă a apelor. Apele folosite pentru răcire trebuie controlate în mod continuu în privinţa impurităţilor, în modul acesta evitîndu-se şi pierderi prin scurgeri. Produsele la care se referă controlul pot fi de natură organică şi/sau anorganică. În principiu, există două căi pentru alegerea unui procedeu adecvat la detectarea substanţelor poluante din apele de răcire: aplicarea unui procedeu de măsurare selectiv, care răspunde numai la substanţa urmărită; folosirea unui procedeu de măsurare neselectiv, care se aplică atunci cînd substanţele care perturbă măsurarea se găsesc în cantităţi relativ mici, tolerabile. (Dacă perturbarea se găseşte la un ordin de mărime al semnalului de măsurare, indicarea fundamentală, existentă, a aparatului trebuie compensată cu o măsurare diferenţială înainte de răcitor/după răcitor). În articol se încearcă o clasificare a multitudinii de substanţe care se pot ivi în apele de răcire, după care sînt prezentate procedeele de măsurare adecvate pentru controlul apelor reziduale. În final se arată ce substanţe pot fi determinate cu anumite aparate. În general, metodele de măsurare pot fi clasificate după trei principii: măsurarea substanţei anumite; transformarea unei substanţe într-o formă mai uşor detectabilă, care apoi este identificată; folosirea unui trasor, care apoi este controlat. În final se discută problematica pregătirii probelor.

FRECH, T., Chem. — Ing. — Tech., **60**, nr. 5, mai 1988, p. 359—364.

E.B.

Proprietăţile de adsorbţie ale cenuşii de cărbuni bruni depusă pe filtru. Se ştie că cenuşile de cărbune brun depuse pe filtru sînt foarte adecvate pentru purificarea prin adsorbţie a apelor reziduale industriale care conţin uleiuri. Optimizarea procedeului presupune o bună cunoştinţă a dependenţei capacităţii de curăţire a cenuşii de anumiţi parametri, ca: durata de adsorbţie, masa adsorbantă, valoarea *p*H-ului şi concentraţia iniţială a materialelor hidrofobe. Autorul a cercetat proprietăţile adsorbtive ale cenuşii de cărbune brun de pe filtru prin teste de agitare la temperatură de 298 K. S-a lucrat cu două ape brute reprezentate prin emulsii ulei în apă, stabilizate printr-un agent tensioactiv; faza dispersată a fost alcătuită dintr-un ulei carburant. S-a urmărit influenţa parametrilor menţionaţi asupra purităţii realizabile a apei. S-a constatat că, folosind cantităţi adecvate de adsorbant, concentraţia componentelor hidrofobe din ape a putut fi redusă la sub 10% din valoarea ei iniţială. Cinetica de adsorbţie poate fi redată în mod satisfăcător printr-o relaţie de tip Langmuir. Pentru descrierea corelaţiei dintre puritatea apei reziduale şi masa de adsorbant a fost stabilită o relaţie care conţine forma Langmuir drept caz special. Masa de extractant necesară pentru realizarea unei anumite calităţi a apei reziduale este stabilită de capacitatea de emulsionare şi concentraţiile iniţiale ale materialelor extractibile, aceşti doi factori reprezentînd criterii esenţiale cu privire la adecvarea procedeului cu cenuşă de filtru la eliminarea unor uleiuri minerale emulgate în ape reziduale.

WEISSBACH, J. P., Chem. Tech. (Leipzig), **40**, nr. 5, mai 1988, p. 215—218.

E.B.

Purificarea apelor reziduale industriale aplicînd metode termice şi compararea cu tratamentul biologic. Apele reziduale industriale pot fi epurate printr-un tratament biologic, dacă ele conţin concentraţii mari de substanţe organice, cu condiţia de a putea fi amestecate cu alte ape reziduale care au o încărcare poluantă mai mică, aşa încît conţinutul total, de carbon organic permis în întreaga instalaţie de tratare a apelor să nu fie depăşit. Totuşi, un tratament integrat constînd dintr-o etapă fizică anterioară, urmată de o etapă biologică, poate fi mai ieftin decît tratamentul biologic singur. Rezultatele depind de natura şi concentraţia poluanţilor. De fapt, tratamentul pur fizic poate fi chiar cel mai economic dintre toate tratamentele pentru multe ape reziduale poluante de substanţe organice. În numeroase cazuri, metodele fizice pot fi absolut necesare. De pildă, se poate întîmpla ca poluanţii să nu fie complet biodegradabili şi să nu răspundă în mod favorabil unui tratament chimic prealabil. În alte cazuri, apa reziduală ce urmează a fi tratată poate conţine substanţe valoroase, a căror recuperare este esenţială pentru economicitatea procesului respectiv. Metodele fizice importante pentru realizarea acestui scop includ procese termice, de exemplu evaporarea, cristalizarea, distilarea, rectificarea şi extracţia. Acestea pot fi aplicate individual sau în combinaţie. Sigur că aceste metode pot servi şi pentru recuperarea substanţelor considerate anterior ca deşeuri. Dacă se urmăreşte o îmbunătăţire substanţială a situaţiei ecologice şi dacă capacitatea producţiei industriale creşte conform cu aşteptările, aceste substanţe pot fi privite în viitor ca resurse, iar recuperarea lor poate deveni imperios necesară.

BILLET, R., Fat Sci. Technol., **90**, nr. 4, apr. 1988, p. 147—154.

A.W.

Recuperarea unor metale din soluţii slab concentrate. Recuperarea de metale din soluţii slab concentrate poate urmări două scopuri: o valorificare prin refolosibilitatea metalelor recuperate; purificarea apelor reziduale prin îndepărtarea metalelor grele din apele reziduale. În mod ideal, un procedeu ar trebui să satisfacă ambele scopuri. Scăderea sensibilă din ultimii ani a preţului metalelor face nerentabilă recuperarea unor metale din soluţii slab concentrate, astfel încît în prezent se construiesc din ce în ce mai mult instalaţii pentru purificarea apelor reziduale, deşi se formează depuneri care ridică probleme. Cele mai uzuale procedee, aplicate în practică, pentru îndepărtarea de metale din soluţii slab concentrate sînt: precipitarea, adsorbţia, electroliza, procedee cu membrană (osmoza inversă, electrodializa) şi procedeele cu schimb ionic (cu răşini schimbătoare de ioni, extracţia cu solvent,

permeabilitatea prin membrană lichidă). Aceste procedee sînt descrise pe larg în articol. Pentru separarea de zinc dintr-un curent de ape reziduale se face o comparaţie, din punct de vedere economic, dintre procesele de precipitare şi de permeabilitate printr-o membrană lichidă. În final se arată în linii mari care din procedee sînt adecvate pentru purificarea apelor reziduale şi care se potrivesc pentru recuperarea de metale. Rezultă că numai procesele cu extracţie cu solvent şi cele cu permeabilitate prin membrană lichidă pot realiza ambele scopuri.

MARR, R. şi DRAXLER, J., Chem. — Ing. — Tech., 60, nr. 5, mai 1988, p. 348—359.

E.B.

Procese hibride de precipitare/ultrafiltrare la tratamentul unor soluţii reziduale conţinînd metale. Metodele de tratare pentru micşorarea conţinutului de metale în soluţii reziduale sînt cele de precipitare/filtrare. În aceste procese, tratamentul chimic general prevede, după o condiţionare adecvată a efluentului (reducerea şi potrivirea *p*H-ului), folosirea de sodă sau var, sulfuri, xantaţi, carbonaţi etc., împreună cu agenţi coagulanţi oportuni (polielectroliţi, săruri de Fe sau Al) pentru favorizarea sedimentării. Însă cantitatea mare şi complexitatea noroaielor formate fac complicată orice procedură de separare/recuperare a metalelor interesante. Ultrafiltrarea, care se aplică pe scară mare pentru separarea de macromolecule, coloizi şi dispersiuni de particule, este propusă actualmente pentru procese de separare în procese de recuperare a unor specii metalice disociate. În articol se prezintă principalele caracteristici ale unui proces hibrid de precipitare şi ultrafiltrare. Ele sînt: atingerea limitelor de poluare impuse de norme pentru efluenţii industriali; simplificarea tratamentelor chimice prealabile, în special făcînd nenecesară recurgerea la coagulanţi; realizarea unui proces continuu; reducerea costurilor de instalaţii, reactivi şi manoperă. În acest sens este discutat un proces hibrid precipitare/ultrafiltrare pentru soluţii reziduale de compoziţii complexe în care predomină cromaţi drept specie contaminantă. Tratamentul chimic prealabil urmează o schemă generală, bazată pe reducerea Cr(VI) la Cr(III), urmată de precipitarea metalului sub formă de $Cr(OH)_3$. Ultrafiltrarea a fost efectuată într-o instalaţie-pilot prevăzută cu două membrane tubulare. Soluţiile de leşiere folosite au fost acide sau cianurice. Cu procesul studiat s-au atins concentraţii de crom în soluţiile de la ultrafiltrare sub 0,1 p.p.m. Importanţă pentru buna desfăşurare a procesului prezintă obţinerea precipitatului de hidroxid de crom şi controlul dimensiunii particulelor. Fluxurile ridicate de ultrafiltrat realizate astfel contribuie la reducerea frecvenţei la spălarea membranelor şi modulelor cu membrană.

FABIANI, C., DEFRANCESCO, M., SIMONETTI, E., ATTURA, A. şi PIZZELLA, E., Chim. Ind. (Milano), 70, nr. 5, mai 1988, p. 86—90.

E.B.

PROTECŢIA MUNCII

Metode de protecţie a aparaturii împotriva exploziilor chimice. Proiectarea de dispozitive pentru protecţia aparaturii contra exploziilor chimice este o problemă de importanţă specială în cadrul studiului privitor la securitatea în industria chimică. Termenul de „explozie chimică" este folosit într-o accepţiune restrînsă pentru a traduce termenul englez „runaway", adică pentru a indica exploziile generate datorită pierderii controlului într-un sistem reactant, în general omogen şi în fază lichidă. Alegerea şi dimensionarea dispozitivelor de protecţia împotriva exploziilor chimice este o problemă dificilă, atît datorită complexităţii fenomenelor care trebuie examinate, cît şi prin dificultatea de a examina cazurile mai grave, respectiv totalitatea parametrilor chimici şi fluodinamici mai periculoşi. Articolul prezintă o privire de ansamblu referitoare la literatura recentă referitoare la protecţia aparaturii industriale împotriva exploziilor chimice. Sînt discutate aspectele chimice şi fluodinamice precum şi metodele cele mai moderne pentru dimensionarea sistemelor de protecţie. Sînt subliniate sectoarele în care sînt necesare cercetări originale pentru punerea la punct a unor metode rapide şi eficiente de proiectare şi verificare. Se evidenţiază contribuţia pe care ar putea să o aducă un studiu sistematic cu privire la sensibilitatea diverşilor parametri chimici şi fluodinamici. Această analiză ar trebui realizată cu ajutorul unei simulări numerice cu modele mai realiste decît cele disponibile.

TUFANO, V., Chim. Ind. (Milano), 70, nr. 5, mai 1988, p. 73—77.

E.B.

DIVERSE

Elemente de chimiometrie. *III. Metoda PLS.* În lucrări anterioare, unii din autorii prezentului articol au adus diverse argumente cu privire la analiza statistică aplicată în chimie şi au aprofundat unele metode de chimiometrie. Au fost tratate analizele de regresie multiplă (MRA), analizele componentelor principale (PCA) şi a fost efectuată o discuţie critică cu privire la finalitatea diferitelor metode. A fost prezentată metoda de calcul SIMCA, care s-a dovedit deosebit de adecvată pentru atacarea unor problematici de tip chimic, mai ales a celor care se referă la probleme de clasificare, la evidenţierea unor selecţii speciale şi la descrierea de date cu modele matematice cu dimensionalitate minimă. Prezentul articol se ocupă cu analiza variabilelor latente (PLS = partial least squares in latent variables), cel mai modern şi eficient instrument chimiometric pentru detectarea corelaţiei cauză-efect. Metoda este descrisă în mod detaliat, accentuîndu-se avantajele pe care le prezintă. Se face o confruntare a metodelor PCA şi PLS cu alte metode. În final sînt discutate două exemple ilustrative de aplicare a metodei PLS, care se referă la probleme tipice din industria farmaceutică şi industria alimentară (proprietatea antivirală a unei serii de farmaceutice omologe cu tilorona; Relaţia dintre evaluarea senzorială a unei serii de vinuri albe italiene şi compoziţia lor chimică).

CLEMENTI, S., ALUNNI, S., BISANI, M. L., BONELLI, D., CHIOCCHINI, G., GIULETTI, G., JOHANSSON, E. şi WOLD, S., Chim. Ind. (Milano), 70, nr. 5, mai 1988, p. 78—85.

E.B.

Senzori optici rezistenţi la coroziune şi cu o securitate intrinsecă în funcţionare. În prezenţă de gaze explozive sau cîmpuri perturbante electromagnetice, măsurarea electrică a temperaturii devine riscantă. Sistemele de măsurare cu fibre optice oferă posibilităţi unice în acest domeniu. O gamă largă de principii fizice pot fi exploatate pentru senzorii optici de temperatură. Utilizarea fibrelor multimodale, care exploatează efecte necoerente, este deosebit de avantajoasă. Senzorii se adaptează la cerinţele speciale pe care trebuie să le satisfacă în mediile industriale. În articol se explică principiul de construcţie şi de funcţionare a sistemului de măsurare cu fibre optice pe bază de fotoluminescenţă în GaAs. În practică, domeniul de utilizare la temperaturi ridicate este limitat de încapsulare. Pînă în prezent se utilizează în acest scop materiale organice (cauciuc siliconic, răşini epoxi, poliuretan), care fac ca limita superioară de temperatură să fie de 200—250°C. Se arată avantajele utilizării termometrelor cu fibre optice la procesul de obţinere a clorului prin electroliză (pentru fabricarea PVC) şi la uscarea cu microunde pentru pastilări în industria farmaceutică.

KUTZKI, F., Chem. Ind. 111, nr. 5, mai 1988, p. 90—98.

A.W.

Aditivi poliaminoalchilolici pentru îmbunătăţirea rezistenţei mortarelor pe bază de var şi cenuşă zburătoare: cenuşă aluminoasă. Sînt descrişi aditivi organici de natură poliaminoalchilolică, care, adăugaţi în proporţie relativ scăzută în apă, s-au dovedit capabili să amelioreze rezistenţa mecanică a mortarelor pe bază de var şi cenuşă zburătoare (cenuşă de coş). Preparaţi prin reacţie de condensare parţială a unei polialchilenpoliamide (tetraetilenpantamina, TEPA) cu cantităţi variabile de formaldehidă, aditivii hidrosolubili întrebuinţaţi în probe sînt formaţi din oligomeri sau polimeri inferiori ramificaţi, conţinînd grupe aminice $-NH-$ şi aminoalchilolice $= N-CH_2OH$ şi $-NH-CH_2OH$. Funcţie de raportul molar între TEPA şi CH_2O din amestecul de reacţie, s-au obţinut aditivi cu mase moleculare între 200 şi 1300. Testările au fost efectuate în mediu umed (UR = 90%) şi uscat, cu

mortare în care raporturile (în greutate) între var şi cenuşă au fost 5:95 şi 30:70. Temperatura a fost menţinută la 20°C. Din rezultatele obţinute s-a tras concluzia că introducerea în apa din amestec a unei cantităţi relativ mici de oligomeri aminoalchilolici, de complexitate moleculară adecvată, obstaculează reacţiile de carbonatare ale varului, astfel încît acesta poate reacţiona cu mai mare uşurinţă cu constituenţii activi prezenţi în materiale puzolanice, cum sînt cenuşile zburătoare, imprimînd o dezvoltare mai rapidă a rezistenţei mecanice a mortarurilor.

RINALDI, G., Chim. Ind. (Milano), 70, nr. 5, mai 1988, p. 91—94.

E.B.

Folii din polietilenă pentru sere — metode de reducere a transparenţei pentru radiaţii infraroşii. S-a investigat în laborator influenţa modificării polietilenei de joasă densitate (PEj.d.) cu ajutorul copolimerului etilenă—acetat de vinil (EAV) saua unui polieter alifatic, asupra transparenţei foliei pentru radiaţii infraroşii şi lumină vizibilă. Eficacitatea agenţilor modificatori s-a apreciat pe baza determinării transparenţei pentru radiaţia IR în intervalul 1450—730 cm^{-1} şi pentru lumină vizibilă în intervalul 400—660 nm. S-a stabilit că din amestecuri conţinînd în greutate 60% PEj.d. şi 40% copolimerul EAV sau 95%PEj.d. şi 5% polieter alifatic se pot realiza folii termoizolante cu transparenţă pentru radiaţia IR sub 20%, avînd în acelaşi timp o bună transparenţă pentru lumina vizibilă, deci corespunzătoare pentru sere. Aceşti agenţi de modificare nu afectează calităţile mecanice ale foliilor. S-a încercat şi utilizarea drept agenţi de modificare a foliilor din PEj.d. a unor substanţe anorganice — carbonat de calciu natural sau cretă precipitată — însă fără rezultate pozitive.

KALFAS, S., Polimery, 33, nr. 4, apr. 1988, p. 148—150.

T.A.

Un nou material de presare — Dureset. Într-o uzină din R.S.C. s-a elaborat un nou tip de fenoplast denumit Dureset SP-40, din materii prime indigene, armat cu fibre scurte de sticlă. Materialul se livrează sub formă de granule sau solzi, ceea ce înlesneşte prelucrarea. Datorită folosirii fibrelor de sticlă scurte, proprietăţile mecanice ale acestui material sînt ceva mai slabe în comparaţie cu produsul Skloplast FB 8146. Se descrie tehnologia de preparare a noului material, proprietăţile sale tehnologice, fizice şi rezistenţa electrică între 20 şi 150°C. Caracteristicile produsului demonstrează posibilitatea utilizării acestuia în industrie şi în electrotehnică. Se apreciază că introducerea în practică a materialului Dureset va aduce după sine micşorarea cheltuielilor de producţie şi îmbunătăţirea caracteristicilor tehnice ale articolelor confecţionate din acesta.

BROULIKOVA, J. şi BECVAR, L., Plasty a Kaucuk, 25, nr. 2, febr. 1988, p. 46—48.

T.A.

Cercetare privind posibilitatea denocivizării şi utilizării deşeurilor de la galvanizare şi industria de lacuri, la fabricarea produselor prefabricate din beton. Pe baza cercetărilor efectuate s-a constatat că introducerea în amestecurile de betonare a şlamurilor de la galvanizare şi a unor deşeuri de lacuri solide în proporţie de 1—5% în greutate, sau a deşeurilor de lacuri lichide în proporţie de 1—2% permite denocivizarea şi valorificarea acestor deşeuri. Se specifică modul în care sînt influenţate proprietăţile betoanelor rezultate. Din aceste date reiese că betoanele menţionate pot fi folosite în construcţia de drumuri, şi anume pentru confecţionarea plăcilor pentru trotuare şi a marginilor de gazoane. Astfel se realizează o economie de ciment şi se reduce poluarea mediului înconjurător.

BUKOWSKI, A. şi GRUDZINSKA, E., Chemik, 41, nr. 2, febr. 1988, p. 34—38.

T.A.

Modificarea proprietăţilor materialului compozit carbon-epoxidic prin oxidarea anodică a suprafeţei fibrelor de carbon şi varierea conţinutului componentei de armare. În urma experimentării efectuate s-a constatat că prin oxidarea anodică a suprafeţei fibrelor de carbon în mediu de acid sulfuric de concentraţie 2,3 mol/l, în condiţiile unui potenţial constant de 2,3 V a anodului fibros faţă de electrodul saturat de calomel, este posibilă o îmbunătăţire esenţială a proprietăţilor de rezistenţă a materialului compozit armat cu aceste fibre. Astfel, tensiunea de rupere pentru compozite pe bază de răşini epoxi ce conţin 20,5% (în volume) de fibre oxidate creşte cu 17%, fără a fi afectat modulul de elasticitate longitudinală. Factorii hotărîtori pentru proprietăţile mecanice ale materialelor compozite sînt în primul rînd calitatea fibrelor de carbon şi conţinutul lor. Au însă influenţă şi alţi factori ca uniformitatea amplasării fibrelor în material şi orientarea lor de-a lungul direcţiei de întindere ca şi îndepărtarea bulelor de aer, chiar şi a celor mai mărunte, mai ales la interfaţa fibră—răşină. Se dau cîteva imagini ale fibrelor şi a secţiunii mostrelor de compozit, obţinute cu un microscop electronic cu baleiaj. Prin modificarea conţinutului de fibre în limitele 20,5—35,5% (în volume) s-a stabilit că materialul care conţine 35,5% fibre de carbon oxidate anodic se caracterizează printr-o rezistenţă specifică (raportul tensiune de rupere: densitate) şi elasticitate specifică (raportul modulul de elasticitate longitudinală: densitate) mai mari decît ale duralului.

NEFFE, S., PRZETAKIEWICZ, W. şi ZASKÓRSKI, L., Polimery, 33, nr. 3, mart. 1988, p. 88—92.

T.A.

TEMATICA REVISTEI DE CHIMIE

Servind ştiinţa şi tehnica, Revista de Chimie are drept scop să sprijine, prin materialele pe care le publică şi prin problemele pe care le discută, realizarea în cele mai bune condiţii a sarcinilor trasate industriei chimice prin hotărîrile de partid şi de stat.

Tematica revistei este profilată să cuprindă problemele care interesează cercetarea, proiectarea, producţia, controlul fabricaţiei, calitatea producţiei, protecţia muncii, informarea şi perfecţionarea cadrelor.

I. PROBLEME DE CERCETARE

Articole care se referă la cunoaşterea şi dezvoltarea bazei teoretice a proceselor şi a operaţiilor de bază, care privesc tehnologiile curente din industria noastră chimică, ca, de exemplu: teoria proceselor catalitice, bazele teoretice ale principalelor procese fundamentale de prelucrare a hidrocarburilor, a gazelor industriale şi a materiilor prime indigene; teoria proceselor fotochimice şi electrochimice care sînt aplicate în industria chimică; teoria operaţiilor de prelucrare a mineralelor sau de îmbunătăţire a calităţii produselor; mecanisme ale unor procese referitoare la sinteza organică de bază sau la sinteza fină; cercetări de analiză spectrală şi cromatografice; operaţii unitare şi procese de transfer; cinetica industrială.

Articole care se referă la cercetări şi încercări de utilaje noi, cu obţinerea de parametri superiori, sisteme de automatizare etc.

II. PROBLEME DE TEHNOLOGIE CHIMICĂ

Revista publică, îndeosebi, articole de cercetare şi de sinteză din literatura actuală, care se referă la probleme, ca:

a. Valorificarea superioară a materiilor prime naturale şi industriale.

b. Tehnologii noi sau perfecţionate privind instalaţii chimice industriale.

c. Condiţionarea apelor potabile industriale şi reziduale.

d. Poluarea atmosferei.

e. Probleme de coroziune.

II. PROBLEME DE INGINERIE CHIMICĂ

a. Probleme de proiectare tehnologică de aparatură chimică de mare productivitate, automatizare, ingineria sistemelor.

b. Modelarea matematică în industria chimică.

c. Probleme tehnico-economice privind instalaţiile chimice.

d. Probleme legate de exportul de patente ori licenţe, precum şi de instalaţii industriale.

IV. PROBLEME DE UTILAJ CHIMIC

a. Calculul şi construcţia utilajului chimic.

b. Fabricarea, montarea, repararea şi întreţinerea utilajului chimic.

V. PROBLEME REFERITOARE LA ORGANIZAREA ŞTIINŢIFICĂ A PRODUCŢIEI

VI. CALITATEA PRODUSELOR ŞI LĂRGIREA SORTIMENTELOR

VII. PROBLEME DE PROTECŢIA MUNCII ŞI TEHNICA SECURITĂŢII

VIII. PROBLEME DE PERFECŢIONARE ŞI SPECIALIZARE A CADRELOR TEHNICE

Articolele, studiile, notele care se vor prezenta spre publicare Revistei de Chimie trebuie să conţină elemente de tehnică nouă, să privească aspectele economice din toate punctele de vedere, să constituie un factor de progres şi de dezvoltare a ştiinţei şi tehnicii chimice din Republica Socialistă România.

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacţia: Calea Plevnei 139, Sector VI, 77 131 Bucureşti, CP 12—202, telefon 13 25 90, telex 10944 ichim.
Administraţia: I.A.D.T.I.C. — Bucureşti, str. Bosianu 27 — 29, sectorul IV; telefon 81 53 15 sau 15 68 99, int. 148; cont virament 30.14.6.03.01, B. N. R.S.R. filiala sectorului IV. Abonamente şi comenzi de publicitate se primesc pe adresa administraţiei. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia — sectorul export-import presă, P.O. Box 12—201, telex 10376 — prsfir, Bucureşti, Calea Griviţei nr. 64—66, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică „Arta Grafică". Calea Şerban Vodă, nr. 133—135, Bucureşti

Index 4434

ORSZÁGOS MŰSZAKI INFORMÁCIÓS HÖZPONTÉS KÖNYVTÁR 1883

INDUSTRIAL CENTRAL FOR MEDICINAL DRUGS AND COSMETICS

imeco

offers:

pell amar®

Dr. Ionescu-Cilinescu

formula 2

Original Romanian Cosmetics

- tonic lotion; cleansing milk; hydrating day cold cream for dry and oily complexion; nourishing night cold cream; emollient eye cream; massage cream
- active ingredients extracted from sapropelic muds
- specially meant for sensitive complexions
- make your skin-supple, emollient, smooth

Producer:

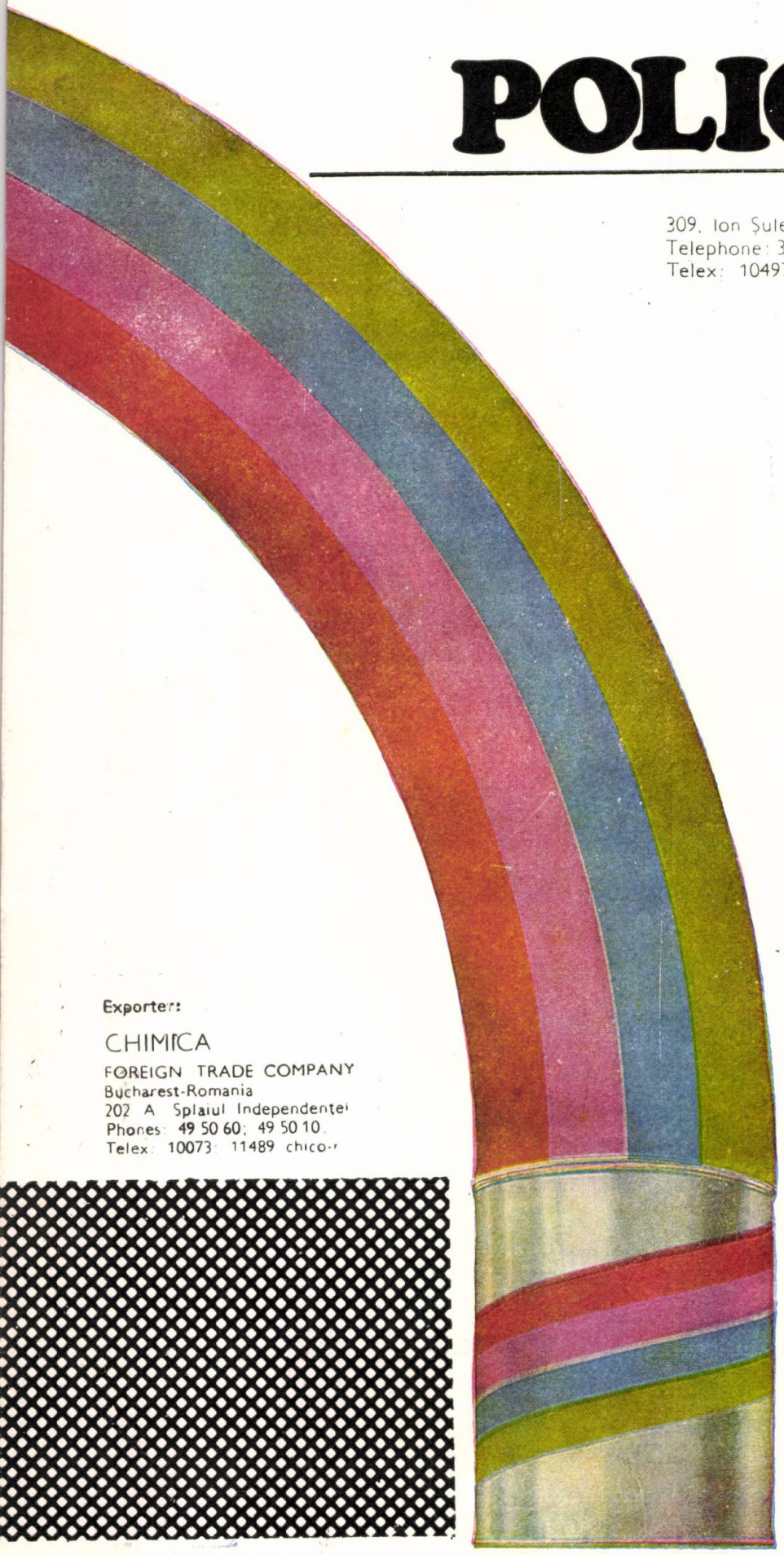
Miraj
Enterprise for Cosmetics
5, Răcari St.
Telephone: 21 21 84
Telex: 10896
Bucharest, Romania

Exporter:

Chimica Foreign Trade Company
202 A, Independenţei Spl.
Bucharest, Romania
Telephone: 49 50 60, 49 50 10
Telex: 11489, 10073 chico-r

POLICOLOR

309, Ion Şulea Blvd-Bucharest
Telephone: 30.57.30
Telex: 10497



produces and delivers:

prime paints, putty, paints, enamels and lacquers for

- *protection and finishing of agricultural machinery and vehicles*
- *finishing of cars, auto-trucks, buses*
- *furniture industry*
- *anticorrosive protection of equipments operating in aggressive media*
- *building sector*
- *traffic signs*
- *outer dyeing of metalic containers*
- *miscellaneous uses*

The wide colour range of these products provides a pleasant appearance, a good protective capacity and an ever-lasting wearing resistance, achieving at the same time an excellent processing behaviour.

Exporter:

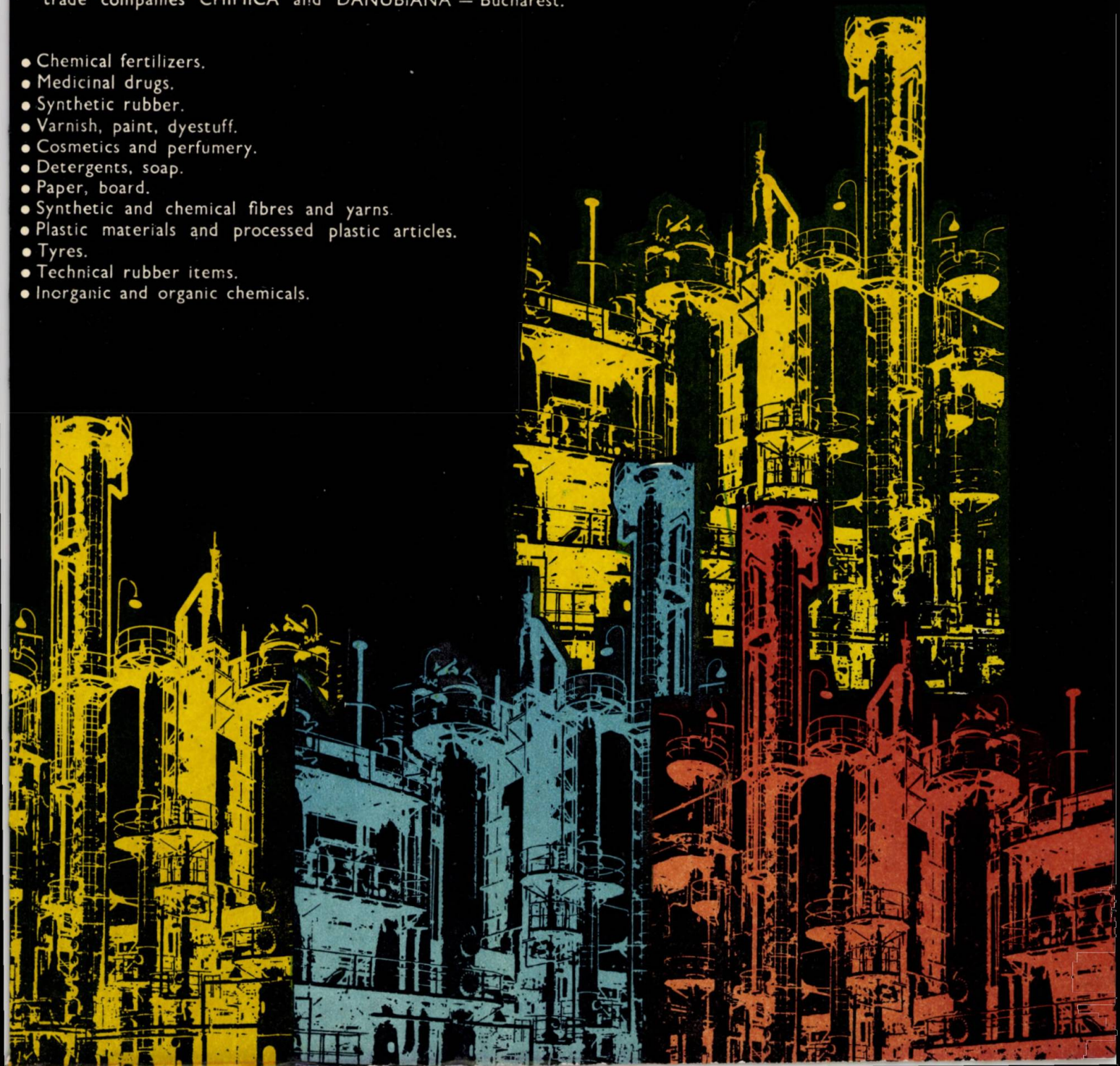
CHIMICA
FOREIGN TRADE COMPANY
Bucharest-Romania
202 A Splaiul Independenței
Phones: 49 50 60; 49 50 10
Telex: 10073; 11489 chico-r

Romanian chemical and petrochemical industry

present on over 80 markets world-wide!

— 20 per cent of the overall national industrial output.
— 17 per cent of the country's exports.
— Development, diversification, modernization.
— Superior rendering valuable of raw materials.
— Wide-range, high quality products exported through the foreign trade companies CHIMICA and DANUBIANA — Bucharest.

- Chemical fertilizers.
- Medicinal drugs.
- Synthetic rubber.
- Varnish, paint, dyestuff.
- Cosmetics and perfumery.
- Detergents, soap.
- Paper, board.
- Synthetic and chemical fibres and yarns.
- Plastic materials and processed plastic articles.
- Tyres.
- Technical rubber items.
- Inorganic and organic chemicals.



ROMANIAN TYRES

COMFORT, SECURITY, LONG-RAGE ON ANY ROAD!

The Romanian tyre-manufacturing industry offers for export high quality products, under world—wide known trade marks Danubiana and **VICTORIA**

1989 APR 1 31

From the export list:

- Radial car tyres, steel belted — D210, D218, D310.
- Radial car tyres, textile belted — D91, D201, D202.
- Radial lorry tyres, steel belted and all-steel — D410, D510, D530.
- Lorry tyres, cross-ply — V78, V95, V122, D135, D136.
- Tyres for tractors and other agricultural machines, bias and radial construction.

EXPORTER:

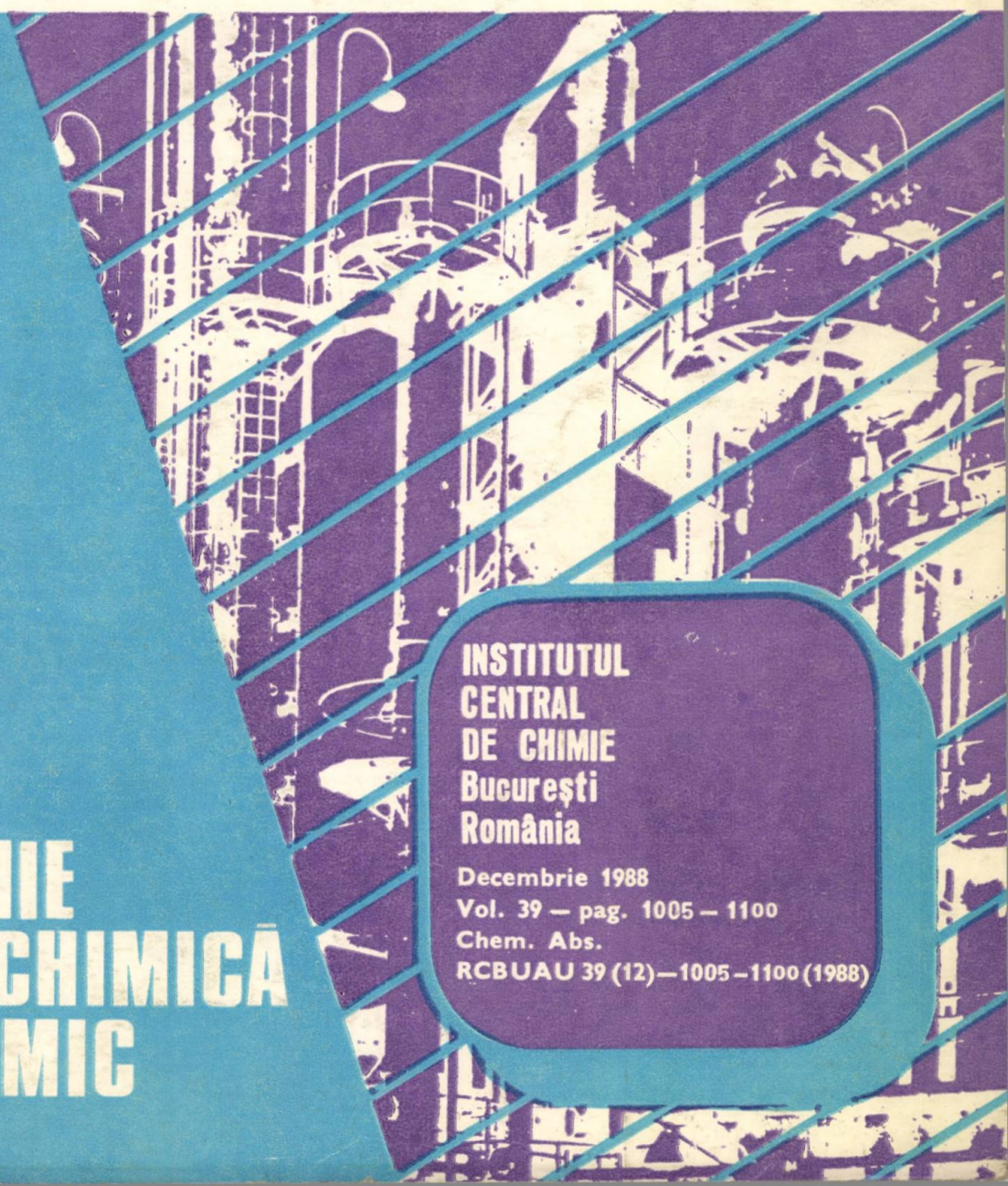
DANUBIANA — Foreign Trade Company

Bucharest — Romania ● 10, Republic Blvd. ● P.O.B. [illegible]
Phone: 15.60.51, 15.60.52 ● Telex: [illegible] Danex-P

12.88

REVISTA DE CHIMIE

E 1446
Referálva
Vagy
R 1989 FEB 07



CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

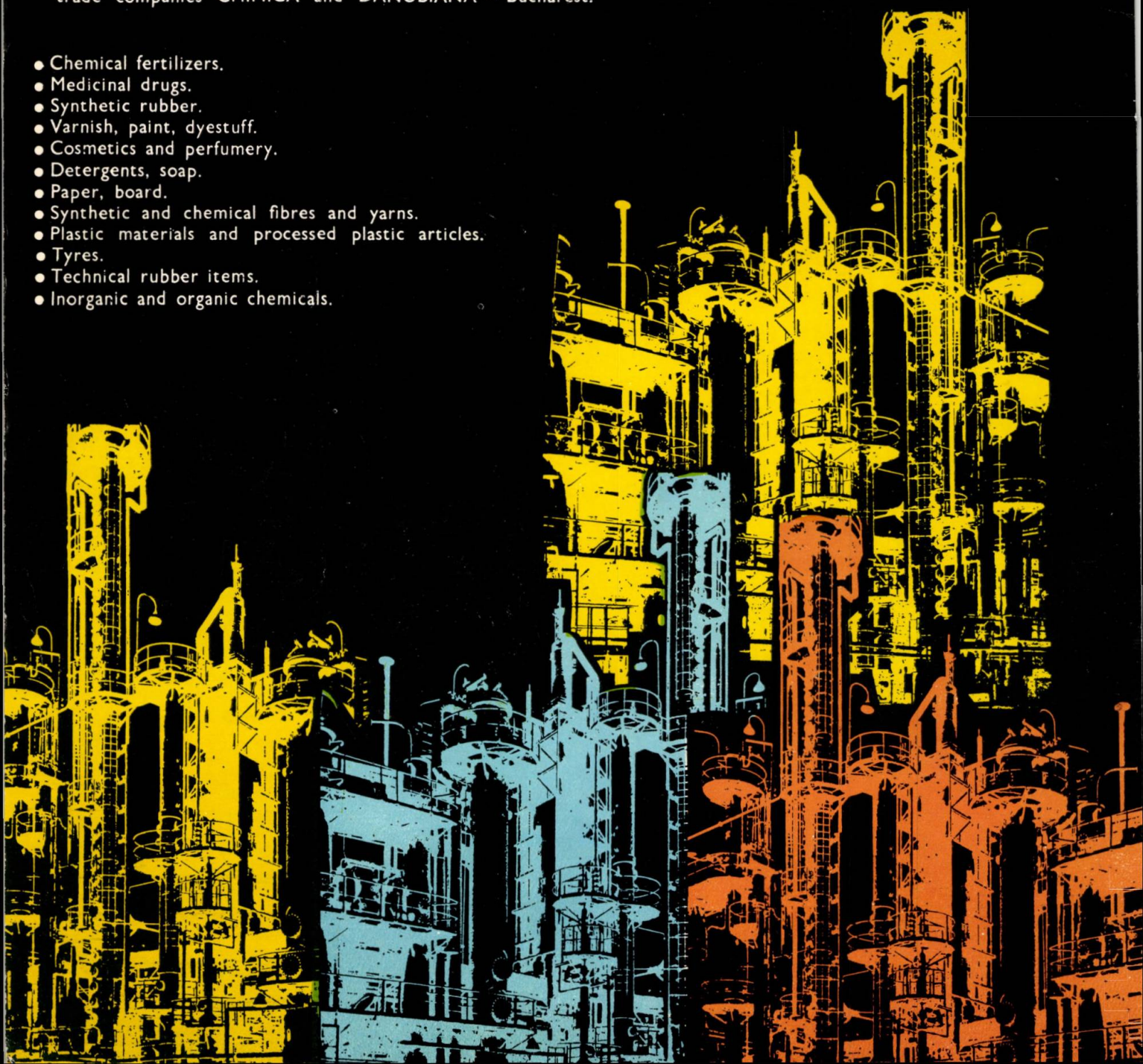
Decembrie 1988
Vol. 39 — pag. 1005 — 1100
Chem. Abs.
RCBUAU 39 (12)—1005—1100 (1988)

Romanian chemical and petrochemical industry

present on over 80 markets world-wide!

— 20 per cent of the overall national industrial output.
— 17 per cent of the country's exports.
— Development, diversification, modernization.
— Superior rendering valuable of raw materials.
— Wide-range, high quality products exported through the foreign trade companies CHIMICA and DANUBIANA — Bucharest.

- Chemical fertilizers.
- Medicinal drugs.
- Synthetic rubber.
- Varnish, paint, dyestuff.
- Cosmetics and perfumery.
- Detergents, soap.
- Paper, board.
- Synthetic and chemical fibres and yarns.
- Plastic materials and processed plastic articles.
- Tyres.
- Technical rubber items.
- Inorganic and organic chemicals.



REVISTA DE CHIMIE

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
București
România

decembrie 1988
vol. 39, pag. 1005 — 1160
Chem. Abs.:
RCBUAU 39 (12) 1005 — 1160
(1988)

12

COLEGIUL DE REDACȚIE

MARIA IONESCU (președinte); GAVRIL MUSCA (vicepreședinte); SEVER ȘERBAN (vicepreședinte).
FLORIN BADEA; LEONARD BADEA; GHEORGHE BUJGOI; EMIL GEORGESCU; MIHAI GEORGESCU; DUMITRU GOIDEA; IONEL HAIDUC; VALERIU JINESCU; DIAMANTA LAUDONIU; CONSTANTIN LUCA; ADRIAN MĂGUREANU; BUJOR OLTEANU; NICOLAE POPOVICI; IULIU RUȚĂ; CONSTANTIN SÂRBU; TEODOR ȘUTEU; RODICA VÎLCU; PAUL ZUGRĂVESCU
NELIA MIHĂILĂ (redactor șef); VICTORIA ANTONIU (secretar principal de redacție); CAMELIA SUCIU (redactor)

V. FIEROIU
O prodigioasă activitate de cercetare consacrată chimiei și tehnologiei polimerilor 1009

M. FLORESCU
Cercetarea chimică în noua revoluție științifico-tehnică 1012

M. IONESCU
Noi perspective în cercetarea chimică 1016

C. I. SIMIONESCU și M. GRIGORAȘ
Autopolimerizarea unor monomeri antracenici prin cicloadiție Diels-Alder 1021

A. T. BALABAN
Modelarea structurilor chimice prin grafuri și a acestora prin indici topologici 1026

V. EM. SAHINI și C. PODINĂ
Calculul coeficienților de partiție pe baza densității de sarcină atomică. Compuși cu azot și oxigen 1032

S. ȘERBAN
Realizări și dezvoltări în domeniul cercetării și producției de auxiliari pe bază de copolimeri acrilici 1036

R. STOICA și V. DINCĂ
Produse de sinteză fină cu caracter de substanțe tensioactive, aplicate în diverse domenii industriale 1040

A. CĂLUȘARU
Expresia matematică nenumerică a structurii și reacțiilor chimice. Codificarea vectorială a stărilor de valență și numărul atomic 1044

R. VÎLCU, V. BĂRBÎNȚĂ, I. GĂINAR și T. SAVA
O nouă metodă pentru evaluarea neomogenității chimice a polimerilor 1049

D. SĂNDULESCU și G. SAVA
Viscozitatea soluțiilor apoase de electroliți și neelectroliți. Coeficientul Jones-Dole 1054

M. IONESCU, I. MIHALACHE, V. DUMITRIU, F. STOENESCU și V. ION
Polimerizarea anionică a propilenoxidului cu contraionul alcalin complexat 1060

C. ANDREI și P. IOANA
Studiu privind stabilizarea termooxidativă a polietilenei de densitate joasă cu diferiți antioxidanți 1068

T. VOLINTIRU, G. IVAN, A. COSĂVEANU, E. BUGARU, A. CERNENCO, M. GIURGINCA și P. BUJENIȚĂ
Stabilizarea cauciucului butadien-acrilonitrilic 1073

C. M. DAVIDESCU și R. G. VÂLCEANU
Cinetica hidrolizei *p*-nitrofenilacetatului în prezența unor catalizatori nucleofili 1080

T. STOICA, D. ȘOTCĂ, L. SÎRBU, R. MOROIANU și T. BOTA
Modelarea continuizării unui proces cu reacție chimică de echilibru 1084

M. IONESCU, T. BOTA, M. MANOLACHE și M. CIOBANU
Catalizatori de tip Raney în reacția Cannizzaro a formaldehidei 1089

G. POP, A. SARĂU, E. POP, P. TOMI, D. IVĂNESCU și R. GANEA
Corelații activitate catalitică—aciditate la zeoliții de tip pentasil, în reacția de conversie a metanolului la hidrocarburi 1093

M. CURTUI și I. HAIDUC
Extracția toriului și a pământurilor rare cu acizi dialchilditiofosforici 1099

L. STOICA și L. MAGYAR
Separarea prin flotație a Cu(II) din soluții diluate cu Romegal C.M. 1103

G. MARCU, T. PANEA și T. MARCU
Contribuții în domeniul regulatorilor de creștere a plantelor 1108

O. FLOAREA și M. MIHAI
Optimizarea filtrării. IV. Determinarea condițiilor optime de funcționare a filtrelor-presă 1113

G. JINESCU și A. IACOBINI
Intensificarea transferului termic în strat fluidizat modificat 1122

C. STRĂTULĂ, M. TOMESCU și I. CHEȚA
Metodă pentru calculul înălțimii de umplutură în coloanele de umidificare 1128

E. HOPÎRTEAN
Prepararea și funcționarea senzorilor electrochimici potențiometrici. Electrodul de sticlă de *p*H 1133

C. LUCA, L. MUTIHAC și T. CONSTANTINESCU
Extracția cu solvenți a aminoacizilor sub formă de complecși cu liganzi macrociclici 1141

V. ILIE, P. ZUGRĂVESCU și I. SÂRBU
Cromatografia ionică — aspecte teoretice și practice 1146

C. PĂLIVAN, M. SURMEIAN, V. TAMAȘ, D. DOBRESCU și V. V. COȘOFREȚ
Aplicarea spectrofotometriei derivative în UV la studiul stabilității în timp a unor amestecuri de vitamina A și vitamina E depuse pe suport inert 1155

Brevete 1025, 1035, 1039, 1043, 1059, 1067, 1079, 1102, 1121, 1132, 1140, 1145 ● Recenzii 1031, 1107, 1127

CONTENTS

V. FIEROIU
A Prodigious Activity in the Field of Polymer Research 1009

M. FLORESCU
Chemical Research in the New Technical and Scientifical Revolution 1012

M. IONESCU
New Prospects in the Chemical Research 1016

C. I. SIMIONESCU, M. GRIGORAŞ
Autopolymerization of Anthracene Monomers by Diels-Adler Cycloaddition 1021

A. T. BALABAN
Modelling of Chemical Structures by Graphs and Modelling of the Latter by Topological Indexes 1026

V. EM. SAHINI, C. PODINĂ
Calculation of Partition Coefficients by Atomic Charge Density. Oxygen and Nitrogen Compounds 1032

S. ŞERBAN
Achievements and Development in the Research and Production of Auxiliaries Based on Acryl Polymers 1036

R. STOICA, V. DINCĂ,
Fine Synthesis Products as Surfactants Applied in Different Industrial Domains 1040

A. CĂLUŞARU
Non-numerical Mathematical Expression of the Chemical Structures and Reactions. X. Vectorial Coding of the Valence State and Atomic Number: Implications in the Organic and Life Chemistry 1044

R. VÎLCU, V. BĂRBÎNŢĂ, I. GĂINAR, T. SAVA
New Method of Estimating the Chemical Non-homogeinity of Polymers 1049

D. SĂNDULESCU, G. SAVA
Viscosity of Aqueous Electrolyte and Non-electrolyte Solutions. Jones-Dole Coefficient 1054

M. IONESCU, I. MIHALACHE, V. DUMITRIU, F. STOENESCU, V. ION
Anionic Polymerization of the Propyleneoxide with the Complexed Alkali Opposed Ion 1060

C. ANDREI, P. IOANA
Study of the Thermal Oxidating Stabilization of the Low Density Polyethylene with Different Antioxidants 1068

T. VOLINTIRU, G. IVAN, A. COSĂVEANU, E. BUGARU, A. CERNENCO, M. GIURGINCA, P. BUJENIŢĂ
Stabilization of the Butadiene-Acrylonitrile Rubbers 1073

C. M. DAVIDESCU, R. G. VÎLCEANU
Kinetics of p-Nitrophenylacetate Hydrolysis in the Presence of Nucleophilous Catalysts 1080

T. STOICA, D. ŞOTCĂ, L. SÎRBU, R. MOROIANU, T. BOTA
Modelling of the Continuity of an Equilibrium Chemical Reaction Process 1084

M. IONESCU, T. BOTA, M. MANOLACHE, M. CIOBANU
Raney Catalysts in the Cannizzaro Reaction of the Formaldahyde 1089

G. POP, A. SARĂU, E. POP, P. TOMI, D. IVĂNESCU, R. GANEA
Correlation between the Catalytic Activity and the Acidity for Pentasil Zeolites in the Conversion of Methanol to Hydrocarbons 1093

M. CURTUI, I. HAIDUC
Thorium and Rare Earth Extraction with Alkyldiphosphoric Acids 1099

L. STOICA, L. MAGYAR
Separation by Flotation of Copper (II) from Solutions Diluted with Romegal CM 1103

СОДЕРЖАНИЕ

В. ФЕРОЮ
Плодотворная деятельность, посвященная в химии и технологии полимеров 1009

М. ФЛОРЕСКУ
Химическое исследование в новой научно-технической революции 1012

М. ИОНЕСКУ
Новые перспективы химических исследований 1016

К. И. СИМИОНЕСКУ, М. ГРИГОРАШ
Автополимеризация некоторых антраценовых мономеров путем циклоприсоединения по Дильсу-Альдеру 1021

А. Т. БАЛАБАН
Моделирование химических структур при помощи графов и последних — при помощи топологических показателей 1026

В. ЭМ. САХИНИ, К. ПОДИНЭ
Расчет коэффициентов распределения на основе плотности атомного заряда. II. Соединения азота и кислорода 1032

С. ШЕРБАН
Достижения и развитие в области исследования и производства вспомогательных продуктов на основе акриловых сополимеров 1036

Р. СТОЙКА, В. ДИНКЭ
Продукты тонкого синтеза, имеющие характер ПАВ, применяемые в различных индустриальных областях 1040

А. КЭЛУШАРУ
Нечисленное математическое выражение химической структуры и реакций. Векторное кодирование валентных состояний и атомные номера 1044

Р. ВЫЛКУ, В. БАРБЫНЦЭ, И. ГЭИНАР, Т. САВА
Новый метод оценки химической негомогенности полимеров 1049

Д. СЭНДУЛЕСКУ, Г. САВА
Вязкость водных растворов электролитов и неэлектролитов. Коэффициент Джонса-Доля 1054

М. ИОНЕСКУ, И. МИХАЛАКЕ, В. ДУМИТРИУ, Ф. СТОЕНЕСКУ, В. ИОН
Анионная полимеризация оксида пропилена с использованием комплексированного щелочного контра-иона 1060

К. АНДРЕЙ, П. ИОАНА
Изучение термооксидативной стабилизации полиэтилена низкой плотности различными антиоксидантами. 1068

Т. ВОЛИНТИРУ, Г. ИВАН, А. КОСЭВЯНУ, Э. БУГАРУ, А. ЧЕРНЕНКО, М. ДЖИРУДЖИНКА, П. БУЖЕНИЦЭ
Стабилизация бутадиен-акрилонитрильного каучука 1073

К. М. ДАВИДЕСКУ, Р. Г. ВЫЛЧАНУ
Кинетика гидролиза п-нитрофенилацетата в присутствии некоторых нуклеофильных катализаторов 1080

Т. СТОЙКА, Д. ШОТКЭ, Л. СЫРБУ, Р. МОРОЯНУ, Т. БОТА
Моделирование превращения в непрерывный процесса с равновесной химической реакцией 1084

М. ИОНЕСКУ, Т. БОТА, М. МАНОЛАКЕ, М. ЧОБАНУ
Катализаторы типа Рэнея в реакции Канниццаро формальдегида 1089

Г. ПОП, А. САРЭУ, Э. ПОП, П. ТОМИ, Д. ИВЭНЕСКУ, Р. ГАНЯ
Корреляции каталитическая активность- кислотность для цеолитов типа пентасила в реакции конверсии метанола в углеводороды 1093

G. MARCU, T. PANEA, T. MARCU

Contributions to the Domain of Plant Growing Regulators 1108

O. FLOAREA. M. MIHAI

Optimization of Filtration. V. Determination of Optimal Conditions of Filter Press Operation 1113

G. JINESCU, A. IACOBINI

Contributions to the Intensification of the Modified Fluidized Bed Thermal Transfer 1122

C. STRĂTULĂ, M. TOMESCU, I. CHEŢA

Method of Calculation of the Filled Height in a Humidification Tower 1128

E. HOPÎRTEAN

Preparation and Operation of Potentiometric Electrochemical Sensors. pH Glass Electrode 1133

C. LUCA, L. MUTIHAC, T. CONSTANTINESCU

Solvent Extraction of Aminoacids as Macrocyclic Ligand Complexes 1141

V. ILIE, P. ZUGRĂVESCU, I. SÂRBU

Ion Chromatography. Theoretical and Practical Aspects 1146

C. PĂLIVAN, M. SURMEIAN, V. TAMAŞ, D. DOBRESCU, V. V. COŞOFREŢ

Application of UV Derivative Spectrophotometry to the Study of Stability in Time of Some A Vitamin-E Vitamin Mixtures Deposited on an Inert Support 1155

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

Г. КУРТУЙ, И. ХАЙДУК

Извлечение тория и редкоземельных металлов диалкилдитиофосфорными кислотами 1099

Л. СТОЙКА, Л. МАГЬЯР

Флотационное выделение меди (II) из разбавленных растворов при помощи продукта ромегал СМ 1103

Д. МАРКУ, Т. ПАНЯ, Т. МАРКУ

Вклады в области регуляторов роста растений 1108

О. ФЛОАРЯ, М. МИХАЙ

Оптимизирование фильтрования. IV. Определение оптимальных условий работы фильтр-прессов 1113

Г. ЖИНЕСКУ, А. ЯКОБИНИ

К интенсификации теплопередачи в модифицированном псевдоожиженном слое 1122

К. СТРЭТУЛЭ, М. ТОМЕСКУ, И. КЕЦА

Метод расчета высоты насадки в увлажнительных колоннах 1128

Э. ХОПЫРТЯН

Изготовление и функционирование электрохимических потенциометрических сенсоров. Стеклянный электрод pH 1133

К. ЛУКА, Л. МУТИХАК, Т. КОНСТАНТИНЕСКУ

Извлечение аминокислот в виде комплексов с макроциклическими лигандами, при помощи растворителей 1141

В. ИЛИЕ, П. ЗУГРЭВЕСКУ, И. СЫРБУ

Ионная хроматография. Теоретические и практические аспекты 1146

К. ПЭЛИВАН, М. СУРМЕЯН, В. ТАМАШ, Д. ДОБРЕСКУ, В. В. КОШОФРЕЦ

Применение деривативной УФ спектрофотометрии при изучении стабильности во времени смесей витамин А — витамин Е, нанесенных на инертный носитель 1155

Желающие вступить в переписку авторами могут обратиться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R—77131, Bucureşti, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

INHALT

V. FIEROIU

Eine hervorragende Tätigkeit auf dem Gebiet der Chemie und Tehnologie der Polymere 1009

M. FLORESCU

Chemieforschung in der neuen wissenschaftlich-technischen Revolution 1012

M. IONESCU

Neue Aussichten in der chemischen Forschung 1016

C. I. SIMIONESCU, M. GRIGORAŞ

Selbstpolymerisation von Anthrazenmonomeren durch Diels-Alber-Zykloaddition 1021

A. T. BALABAN

Formung der chemischen Strukturen durch Graphen, und dieser, anhand topologischer Kennziffern 1026

V. EM. SAHINI, C. PODINĂ

Ermittelung der Partitionskoeffizienten anhand der atomischen Ladungsdichte. II. Verbindungen mit Stickstoff und Sauerstoff 1032

S. ŞERBAN

Leistungen und Entwicklungen im Bereich der Forschung und der Herstellung von Hilfsmitteln auf Basis von Akrylcopolymeren 1036

SOMMAIRE

V. FIEROIU

Une activité prodigieuse consacrée à la chimie et à la technologie des polymères 1009

M. FLORESCU

Recherche chimique dans la nouvelle révolution scientifique et technique 1012

M. IONESCU

Nouvelles perspectives dans les recherche chimique 1016

C. I. SIMIONESCU, M. GRIGORAŞ

Autopolymérisation de quelques monomères anthracéniques par cycloaddition Diels-Alder 1021

A. T. BALABAN

Modelage des structures chimiques par graphes et de ceux-ci par indices topologiques 1026

V. EM. SAHINI, C. PODINĂ

Calcul des coefficients de partition à base de la densité de charge atomique. II. Composés à azote et oxygène 1032

S. ŞERBAN

Réalisations et développements au domaine de la recherche et de la production d'auxiliaires à base de copolymères acryliques 1036

R. STOICA, V. DINCĂ

Produits de synthèse fine à caractère de substances tensioactive, appliqués dans divers domaines industriels 1040

R. STOICA, V. DINCĂ
Feinsyntheseprodukte mit Eigenschaften von oberflächenaktiven Substanzen mit Anwendung in verschiedenen Industriebereichen 1040

A. CĂLUȘARU
Mathematischer nicht numerischer Ausdruck der Struktur und der chemischen Reaktionen. Vektorielle Kodifizierung der Wertzustände und der Atomzahl 1044

R. VÎLCU, V. BĂRBÎNȚĂ, I. GĂINAR, T. SAVA
Eine neue Bewertungsmethode der chemischen Inhomogenität der Polymere 1049

D. SĂNDULESCU, G. SAVA
Viskosität der wässerigen Elektrolyt- und Nichtelektrolytlösungen. Der Jones-Dole'sche Koeffizient 1054

M. IONESCU, I. MIHALACHE, V. DUMITRIU, F. STOENESCU, V. ION
Anionische Polymerisation von Propylenoxid mit dem komplexierten alkalischen Gegen-Ion 1060

C. ANDREI, P. IOANA
Untersuchung der thermo-oxidativen Stabilisierung von Polyethylen niedriger Dichte mit verschiedenen Antioxidatien 1068

T. VOLINTIRU, G. IVAN, A. COSĂVEANU, E. BUGARU, A. CERNENCO, M. GIURGINCA, P. BUJENIȚĂ
Stabilisierung von Butadien-Akrylnitrilkautschuk 1073

C. M. DAVIDESCU, R. G. VÎLCEANU
Kinetik der Hydrolyse des p-Nitrophenylazetots in Amvesenheit einiger nukleophilen Kathalysatoren 1080

T. STOICA, D. SOTCĂ, L. SÎRBU, R. MOROIANU, T. BOTA
Modellierung der Kontinuierung eines Prozesses mit chemischer Gleichgewichtreaktion 1084

M. IONESCU, T. BOTA, M. MANOLACHE, M. CIOBANU
Raney-Katalysatoren in der Cannizzaro-Reaktion von Formaldehyd 1089

G. POP, A. SARĂU, E. POP, P. TOMI, D. IVĂNESCU, R. GANEA
Korrelationen zwischen der katalytischen Wirkung und der Azidität bei den Zeolithen von Pentasil-Typ in der Umwandlungsreaktion von Methanol zu Kohlenwasserstoffen 1093

M. CURTUI, I. HAIDUC
Extraktion von Thorium und seltenen Erden mit Dialkyldithiophosphorsäuren 1099

L. STOICA, L. MAGYAR
Flotationstrennung von Kupfer (II) aus verdünnten Lösungen mit Romegal C.M. 1103

G. MARCU, T. PANEA, T. MARCU
Beiträge auf dem Gebiet der Wachstumregulatoren für Pflanzen 1108

O. FLOAREA, M. MIHAI
Optimierung der Filtrierung. IV. Ermittelung der optimalen Bedingungen zum Betrieb der Pressfilter 1113

G. JINESCU, A. IACOBINI
Beiträge zur Intensivierung des Wärmeübergangs in midifizierter Flüssigkeitsschicht 1122

C. STRĂTULĂ, M. TOMESCU, I. CHEȚA
Methode zur Rechnung der Schütthöhe aus den Nasskolonnen. 1128

E. HOPÎRTEAN
Herstellung und Funktionierung der potentiometrischen elektrochemischen Fühler. Die pH-Glaselektrode 1133

C. LUCA, L. MUTIHAC, T. CONSTANTINESCU
Lösungsmittelextraktion der Aminsäuren in Form von Komplexverbindungen mit makrocyklischen Liganden 1141

V. ILIE, P. ZUGRĂVESCU, I. SÂRBU
Ionenchromatographie. Theoretische und praktische Aspecte 1146

C. PĂLIVAN, M. SURMEIAN, V. TAMAȘ, D. DOBRESCU, V. V. COȘOFREȚ
Anwendung der UV-Derivatspectrofotometrie auf die Untersuchung der Dauerstabilität von auf inertem Träger abgelegten Vitamin A — Vitamin E — Gemischen 1155

Zwecks Kontaktaufnahme mit den Verfassern, wenden Sie sich bitte an: Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

A. CĂLUȘARU
Expression mathématique nonnumérique de la structure et des réactions chimiques. Codification vectoriale des l'état de valence et le nombre atomique 1044

R. VÎLCU, V. BĂRBÎNȚĂ, I. GĂINAR, T. SAVA
Une nouvelle méthode d'évaluation de la néohomogéneité chimique des polymères 1049

D. SĂNDULESCU, G. SAVA
Viscosité des solutions aqueuses d'électrolytes et de nonélectrolytes. Coefficient Jones-Dole 1054

M. IONESCU, I. MIHALACHE, V. DUMITRIU, F. STOENESCU, V. ION
Polymérisation anionique du propylèneoxyde à contre-ion alcalin complexé 1060

C. ANDREI, P. IOANA
Etude concernant la stabilisation thermooxydative du polyéthylène basse densité à différents antioxydants 1068

T. VOLINTIRU, G. IVAN, A. COSĂVEANU, E. BUGARU, A. CERNENCO, M. GIURGINCA, P. BUJENIȚĂ
Stabilisation du caoutchouc butadien-acrylonytrilique 1073

C. M. DAVIDESCU, R. VÎLCEANU
Cinetique de hydrolyse de p-nitrophénylacétate en présence de quelques catalyseurs nucléophiles 1080

T. STOICA, D. SOTCĂ, L. SÎRBU, R. MOROIANU, T. BOTA
Modelage de la continuité d'un processus à réaction chimique d'équilibre 1084

M. IONESCU, T. BOTA, M. MANOLACHE, M. CIOBANU
Catalyseurs de type Raney dans la réaction Cannizzaro du formaldéhyde 1089

G. POP, A. SARĂU, E. POP, P. TOMI, D. IVĂNESCU, R. GANEA
Corrélations activité catalytique—acidité aux zéolithes de type pentasil dans la réaction de conversion du méthanol aux hydrocarbures 1093

M. CURTUI, I. HAIDUC
Extraction du thorium et des terres rares à acides dialkyldithiophosphoriques 1099

L. STOICA, L. MAGYAR
Séparation par flottation du Cu (II) des solutions diluées à Romegal C.M. 1103

G. MARCU, T. PANEA, T. MARCU
Contributions au domaine des régulateurs de croissance des plantes 1108

O. FLOAREA, M. MIHAI
Optimisation de la filtration. IV. Determination des conditions optimales de fonctionnement des filtres-presse 1113

G. JINESCU, A. IACOBINI
Contribution à l'intensification du transfert thermique en couche fluidisée modifiée 1122

C. STRĂTULĂ, M. TOMESCU, I. CHEȚA
Méthode pour le calcul de la hauteur de garnissage aux colonnes d'humidification 1128

E. HOPÎRTEAN
Aspects préparatifs et fonctionels des sensors électrochimiques potentiométriques. Electrode de verre de pH 1133

C. LUCA, L. MUTIHAC, T. CONSTANTINESCU
Extractions à solvents des aminoacides sous la forme des complexes à ligands macrocycliques 1141

V. ILIE, P. ZUGRĂVESCU, I. SÂRBU
Chromatographie ionique. Aspects théoriques et pratiques 1146

C. PĂLIVAN, M. SURMEIAN, V. TAMAȘ, D. DOBRESCU și V. V. COȘOFREȚ
Application de la spectrophotométrie dérivative en UV à l'étude de la stabilité en temps de quelques mélanges de vitamine A et vitamine E déposés à support inerte 1155

Les personnes désirant de mettre en contact avec les auteurs sont invitées à s'adresser à:
Revista de Chimie, R—77131, București, Calea Plevnei, nr. 139, C.P. 12—202, România

Tovarășei

Academician doctor inginer ELENA CEAUȘESCU

VIBRANT OMAGIU ȘI UN FIERBINTE „LA MULȚI ANI!”

VICTORIA FIEROIU

O prodigioasă activitate de cercetare consacrată chimiei și tehnologiei polimerilor

Chimia ocupă un loc de frunte, cu mare pondere în ansamblul patrimoniului științific și tehnologic mondial. Ea a elucidat și continuă să pună în lumină legitățile care guvernează fenomenele și transformările materiei la nivel molecular, iar pe planul practicii economico-sociale a atins cote deosebit de înalte, fiind în prezent unul dintre pilonii de bază ai societății moderne. Nenumărate cerințe ale omului societății contemporane sînt satisfăcute direct de produsele chimiei, iar celelalte domenii ale activității economico-sociale se bazează pe utilizarea produselor industriei chimice, al căror nivel calitativ și cantitativ constituie un factor de bază al progresului tehnic general. La rîndul ei, chimia modernă își sprijină avîntul pe realizările deosebite ale altor științe și ramuri tehnologice, cum sînt matematica, fizica, informatica, electronica, construcția de mașini etc.

În cadrul chimiei, o dezvoltare remarcabilă cunosc chimia și tehnologia polimerilor, care îmbină cuceririle de bază ale chimiei organice și anorganice, chimiei fizice și catalizei cu elemente proprii, specifice și care deschid porțile cunoașterii spre domenii de mare complexitate și finețe, cum sînt: structurile materiei vii, fizico-chimia membranelor, purtătorii sintetici de informație, substanțele organice sintetice cu proprietăți speciale (conductibilitate electrică, termorezistență înaltă, fluorescență, activitate catalitică, capacitate de schimb ionic selectiv etc.). În planul practicii, polimerii au devenit de mult o componentă uzuală și indispensabilă a vieții cotidiene, care continuă să capteze permanent atenția cu noi realizări și performanțe.

Chimia românească are tradiții frumoase, cu care poporul nostru se mîndrește îndreptățit, ilustrate prin opera unor distinși oameni de știință ca Nicolae Teclu, Gheorghe Spacu, Lazăr Edeleanu, C. D. Nenițescu și alții. Ei au contribuit la constituirea prestigiului științei chimice românești în condițiile în care țara noastră nu oferea o bază economică și socială favorabilă. Această bază a fost creată după victoria Revoluției de eliberare națională și socială, antifascistă și antiimperialistă din august 1944, datorită politicii de industrializare socialistă promovată de Partidul Comunist Român, îndeosebi după Congresul al IX-lea al partidului.

Trasînd cu fermitate liniile directoare ale dezvoltării multilaterale a patriei pe baza utilizării celor mai valoroase cuceriri oferite de revoluția științifico-tehnică contemporană, Partidul Comunist Român, avîndu-l în frunte pe tovarășul Nicolae Ceaușescu — genial și eroic conducător al destinului națiunii — a pus totodată problema efortului propriu în creația științifică și tehnică, impulsionînd o dezvoltare fără precedent a cercetării originale românești și ancorarea ei în realitățile și cerințele economiei.

Chimia ocupă locul fruntaș între științele care au înflorit în România socialistă. La cucerirea acestei poziții rolul hotărîtor l-a avut strălucita activitate desfășurată de tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu, a cărei aniversare este sărbătorită cu dragoste de numerosul detașament al chimiștilor români, care își alătură omagiul la prinosul de recunoștință și devotament al întregului popor.

Personalitatea cu totul remarcabilă a tovarășei Elena Ceaușescu reunește într-un ansamblu unitar trăsăturile caracteristice omului politic neobosit, devotat fără rezerve intereselor poporului său, cu acelea ale omului de știință profund și multilateral în gîndire, izvor de idei și soluții creatoare, organizator și educator strălucit al colaboratorilor, întemeietor de școală științifică.

Înțelegînd în profunzime cerințele dezvoltării în condițiile specifice țării noastre și ale revoluției științifico-tehnice, tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu a inițiat un model organizatoric nou al activității de cercetare — dezvoltare și introducere în producție a progresului tehnic, aplicat prima dată în chimie și extins apoi la celelalte ramuri. Acest sistem realizează reunirea și concentrarea forțelor din toate unitățile de cercetare de profil și din catedrele de specialitate ale învățămîntului superior și o conlucrare armonioasă în cadrul triunghiului cercetare—proiectare—producție, totul în cadrul unui plan orientat cu precădere spre obiectivele prioritare ale ramurii. În calitatea sa de președinte al Consiliului Național al Științei și Învățămîntului, tovarășa Elena Ceaușescu, asigură coordonarea și îndrumarea de înaltă competență a întregii activități de creație științifico-tehnică și de pregătire a cadrelor din România.

Ing. VICTORIA FIEROIU, președintele Consiliului științific al ICECHIM—București

Tovarăşa academician doctor inginer Elena Ceauşescu şi-a început în anul 1957 activitatea de cercetare pe tărîmul chimiei şi tehnologiei compuşilor macromoleculari, specialitate pe care a îndrăgit-o şi căreia i-a consacrat pînă acum peste 30 de ani, extrem de bogaţi în realizări, parcurgînd toate treptele consacrării, de la cercetător ştiinţific la şef de secţie de cercetare, director de institut, director de institut central, apoi membru al Academiei R. S. România şi preşedinte al Consiliului Naţional pentru Ştiinţă şi Învăţămînt. Opera sa ştiinţifică, deosebit de vastă, constituie un aport de prestigiu la patrimoniul ştiinţific mondial şi, în acelaşi timp, un izvor de înfăptuiri de cea mai mare importanţă ale tinerei, dar puternicei industrii chimice româneşti. Ele sînt în cea mai mare parte legate de activitatea secţiei Elastomeri din ICECHIM—Bucureşti, în care a lucrat şi pe care o coordonează direct, cu înaltă competenţă, şi în prezent.

Principalele preocupări ştiinţifice ale tovarăşei academician doctor inginer Elena Ceauşescu se situează în sfera largă şi modernă a proceselor de polimerizare şi copolimerizare ionică şi ionic-coordinativă în soluţie a dienelor, olefinelor şi monomerilor vinilici. Sînt binecunoscute lucrările sale în domeniul polimerizărilor stereospecifice cu catalizatori de tip Ziegler—Natta a izoprenului şi butadienei, care au stat la baza unor importante capacităţi industriale de cauciuc poliizoprenic şi polibutadienic construite în România şi puse în funcţiune în cincinalele precedente. De asemenea, cu participarea sa nemijlocită s-a elaborat tehnologia unor elastomeri etilen—propilen—dienici, aplicată de peste 10 ani la scară industrială. Caracteristic modului realist de abordare a temelor ştiinţifice, propriu autoarei, tehnologiile respective au constituit după aplicare obiectul unor intense eforturi de perfecţionare şi modernizare, avînd ca rezultat numeroase lucrări de înaltă ţinută ştiinţifică şi valoare practică, apărute în ultimii ani. Astfel, se remarcă studiile în direcţia perfecţionării sistemelor catalitice utilizate la polimerizarea dienelor, modificării chimice a 1,4-*cis*-poliizoprenului cu scopul obţinerii unui sortiment de cauciuc caracterizat prin rezistenţă sporită în stare crudă, stabilizării prin grefare chimică a cauciucurilor dienice, extinderii lor cu ulei etc. Toate aceste studii impuse de cerinţele practicii au abordat şi importante aspecte de cercetare fundamentală, legate de structura şi proprietăţile polimerilor respectivi, de mecanismele şi cinetica reacţiilor care se produc la obţinerea lor.

Datorită cercetărilor menţionate, România a putut trece prin efort propriu de la producţia elastomerilor din generaţia I (cauciucurile butadienstirenice, butadienacrilonitrilice şi latexurile — toate bazate pe procedee de polimerizare radicalică în emulsie) la a celor din generaţia a II-a, bazaţi pe polimerizări ionic-coordinative în soluţie. Realizările în cercetare au mers însă mai departe, soluţionînd tehnologii pentru cauciucuri sintetice din generaţia a III-a, bazate pe polimerizări anionice în soluţie, cu catalizatori pe bază de litiu. Dintre acestea se remarca bloccopolimerii butadienstirenici care au proprietăţi termoelastoplastice, recent aplicaţi la scară industrială. Pe plan ştiinţific, prezintă un deosebit interes acest grup de lucrări prin studiile cinetice şi de mecanisme de reacţie incluse, precum şi prin studiul structurii şi proprietăţilor bloccopolimerilor cu reţele diluate.

O preocupare constantă a academician doctor inginer Elena Ceauşescu este creşterea gradului de valorificare a materiilor prime, în primul rînd a resurselor de hidrocarburi. În această direcţie se remarcă cu precădere cercetările pentru valorificarea fracţiunii C_5 din benzina de piroliză. Începute cu obţinerea izoprenului din această fracţiune ca materie primă pentru cauciucul izoprenic, cercetările au continuat pe direcţia valorificării subfracţiunilor piperilenică şi diciclopentadienică.

Pentru fracţiunea piperilenică au fost studiate procese de polimerizare cationică iniţiate cu acizi Lewis şi complecşi ai acestora, ajungîndu-se la soluţii tehnologice deosebit de eficiente, pe baza cărora s-a construit o importantă capacitate de răşini de hidrocarburi alifatice, aflată în pragul punerii în funcţiune. Un interes aparte îl prezintă cercetările privind proprietăţile şi aplicaţiile răşinilor de hidrocarburi C_5, cele care pun în evidenţă particularităţile complecşilor catalitici pe bază de acizi Lewis, utilizaţi ca iniţiatori ai polimerizării cationice, precum şi studiul prin metode de matematică statistică al rolului hidrocarburilor nesaturate individuale în copolimerizarea multicomponenţială.

Din fracţiunea diciclopentadienică se obţine ciclopentena, a cărei polimerizare cu deschidere de inel, sub acţiunea catalizatorilor pe bază de hexaclorură de wolfram, duce la obţinerea *trans*-polipentenamerului — un cauciuc sintetic de uz general, caracterizat prin proprietăţi valoroase. De o deosebită valoare ştiinţifică sînt lucrările care dovedesc mecanismul acestei polimerizări, rolul diferitelor stări de valenţă a atomilor de W în cinetica şi stereoorientarea reacţiei, rolul naturii cicloolefinei în formarea şi eficienţa centrilor activi ai polimerizării. Toate aceste lucrări sînt realizate cu mijloace moderne de investigare şi poartă amprenta unei deosebite abilităţi în tehnica experimentală.

Recent au fost elaborate studii privind obţinerea din ciclopentenă a cauciucului *cis*-polipentenomer, care prin faptul că îşi păstrează elasticitatea la temperaturi foarte scăzute se situează în grupa

cauciucurilor sintetice cu proprietăţi şi utilizări speciale.

În ultimii ani a fost abordată în cercetare problema polimerizării şi copolimerizării cu deschidere de ciclu a epiclorhidrinei, prin care se realizează o categorie nouă de elastomeri cu proprietăţi speciale, caracterizaţi prin deosebită rezistenţă la hidrocarburi şi la degradarea termooxidativă. Au fost deja făcute publice lucrări privind atît sinteza, cît şi stabilizarea şi proprietăţile acestor polimeri.

Una dintre preocupările de cercetare ştiinţifică şi tehnologică a colectivelor conduse nemijlocit de tovarăşa academician doctor inginer Elena Ceauşescu este aceea a obţinerii cauciucurilor lichide, deosebit de valoroase în diferite domenii de utilizare. Dintre acestea, cele privind sinteza polimerilor sulfidici lichizi prin policondensare în suspensie apoasă au fost aplicate industrial în cincinalul 1976—1980. Lucrari mai noi vizează obţinerea polibutadienelor lichide, cu şi fără grupe funcţionale terminale, prin procedee de polimerizare şi telomerizare anionică.

Un grup aparte de lucrări care se efectuează sub conducerea academician doctor inginer Elena Ceauşescu urmăreşte obţinerea oligopoliesterilor pentru poliuretani, cu numeroase aplicaţii în domeniul spumelor rigide, al elastomerilor, lacurilor şi adezivilor. O parte dintre aceste lucrări au fost deja aplicate industrial, iar pentru altele sînt prevăzute investiţii corespunzătoare.

Se cuvin remarcate şi cercetările tehnologice pentru obţinerea de catalizatori şi componente catalitice pentru polimerizare, cum sînt derivaţii alchil-litici şi acetilacetonaţii de metale tranziţionale.

Opera ştiinţifică a tovarăşei academician doctor inginer Elena Ceauşescu a devenit larg cunoscută pe toate meridianele, datorită unui mare număr de comunicări susţinute la manifestări ştiinţifice interne şi internaţionale, de articole publicate în reviste de specialitate româneşti şi străine, brevete de invenţie şi, mai ales, datorită seriei de lucrări ample, traduse în numeroase ţări, printre care: U.R.S.S., Grecia, Italia, Marea Britanie, Olanda, R.D.G., R. P. Chineză, R.F.G., Japonia, Mexic, Austria etc. Această serie a debutat în anul 1974 cu volumul „Cercetări în domeniul sintezei şi caracterizării compuşilor macromoleculari". Au urmat: „Polimerizarea stereospecifică a izoprenului" (1979), „Noi cercetări în sinteza şi caracterizarea compuşilor macromoleculari" (1981), „Cercetări în chimia şi tehnologia polimerilor" (1984), „Progrese în chimia şi tehnologia polimerilor" (1986) şi „Răşini de hidrocarburi" — vol. I, (1988).

De importanţă deosebită este şi monumentala Enciclopedie de chimie care se elaborează sub auspiciile academician doctor inginer Elena Ceauşescu, din care au şi apărut primele 4 volume.

Activitatea ştiinţifică a academician doctor inginer Elena Ceauşescu manifestă o deschidere largă faţă de circulaţia valorilor gîndirii şi creaţiei, spre o cuprinzătoare cooperare a oamenilor de ştiinţă din toate ţările în folosul general al umanităţii. În acest sens stau mărturie multiplele contacte personale ale ilustrei savante cu prestigioşi oameni de ştiinţă de peste hotare, numeroasele cooperări internaţionale în care sînt angrenate colectivele de cercetare de sub îndrumarea sa şi lucrările ştiinţifice comune avînd ca autori pe tovarăşa Elena Ceauşescu şi colaboratorii, alături de cunoscuţi cercetători de la institute din alte ţări.

Bucurîndu-se de o largă recunoaştere şi înaltă apreciere în cercurile ştiinţifice mondiale, academician doctor inginer Elena Ceauşescu a fost aleasă membru activ şi membru de onoare a numeroase academii, societăţi ştiinţifice şi universităţi prestigioase ale lumii.

Chimiştii, alături de toţi ceilalţi oameni de ştiinţă şi specialişti români se mîndresc cu opera ştiinţifică a tovarăşei academician doctor inginer Elena Ceauşescu, considerînd-o simbolul ştiinţei româneşti contemporane, pilonul în jurul căruia s-a construit şi se consolidează continuu un prestigiu naţional necunoscut de România pînă acum. Cu prilejul aniversării jubiliare a zilei de naştere, cercetătorii chimişti împreună cu întreaga intelectualitate a ţării îi adresează tovarăşei academician doctor inginer Elena Ceauşescu cele mai calde felicitări şi urări de noi succese în munca ce vizează creşterea în continuare a prestigiului ştiinţei româneşti, înflorirea pe culmi tot mai înalte de progres şi civilizaţie a patriei.

MIHAIL FLORESCU

Cercetarea chimică în noua revoluție științifico-tehnică

Chimia ca știință autonomă a apărut în epoca renascentistă, o epocă revoluționară atît în domeniul social și politic, cît și în domeniul științelor și artelor. Evoluția în chimie a început să se desfășoare odată cu descoperirea lui Robert Boyle, care a dat o definiție științifică noțiunii de element chimic (1667), urmată de marile descoperiri ale lui Lavoisier, care au pus bazele legilor fundamentale ale chimiei (1777), și elaborarea teoriei atomice a elementelor chimice (1803) de către Dalton.

Aceste cercetări în științele chimice au deschis epoca revoluției în industria chimică, prin apariția instalațiilor tehnologice pe baza cărora se va dezvolta marea industrie chimică, care, împreună cu construcția de mașini, au jucat un rol hotărîtor în prima revoluție industrială.

De la începuturile sale, industria chimică a fost în strînsă legătură cu marile descoperiri din chimie, cu cercetările științifice care se desfășurau, în principal, în învățămîntul superior.

Și în țara noastră, primele mari instalații chimice au apărut datorită unor cercetări întreprinse tot în cadrul învățămîntului chimic superior, care a luat naștere atît în Moldova, cît și în Muntenia, la mijlocul secolului al XIX-lea.

Practicile meșteșugărești din secolul al XVIII-lea și din prima parte a secolului al XIX-lea din țara noastră, morile care fabricau hîrtie din lemn și găzăriile care împînzeau regiunile petroliere au fost premergătoare apariției primei instalații industriale realizate de Teodor Mehedințeanu, în 1857, la Rîfov, lîngă Ploiești, destinată producerii de petrol lampant, pentru iluminatul Bucureștiului, care a devenit astfel, primul oraș din lume, unde s-a folosit petrolul lampant pentru iluminat.

Petru Poni, profesor la Universitatea din Iași, a întreprins vaste cercetări pentru valorificarea petrolului, minereurilor și rocilor din Carpații Orientali, punînd astfel bazele primelor instalații tehnologice de valorificare a acestor resurse naturale ale țării. În 1869, a tipărit primul „Curs de chimie elementară", din țara noastră, retipărite în 1885 sub titlul „Curs de chimie elementară fondat pe teoria atomică" într-o perioadă cînd această teorie înfrunta încă mari adversități în lumea unor chimiști de renume.

Constantin Istrate, profesor la Universitatea din București, a continuat lucrările de valorificare a resurselor naturale ale țării (sarea, petrolul, ozocherita etc.), iar unul din colaboratorii săi direcți, inginerul Lazăr Edeleanu, concepe în 1908 metoda de rafinare selectivă a petrolului lampant cu dioxid de sulf lichid, care a stat la baza primului procedeu petrochimic din lume.

Legătura strînsă între învățămîntul chimic superior și cercetarea, care se desfășura la aceste catedre, s-a menținut și între cele două războaie mondiale, desigur, într-o anumită limită, în măsura în care marile concerne engleze și americane, care au acaparat resursele naturale ale țării noastre, petrolul, sarea, minereurile neferoase, permiteau realizarea unei industrii chimice proprii.

Odată cu actul revoluționar al naționalizării din iunie 1948, chimia și cercetarea chimică și-au găsit și în țara noastră locul de început al realizării unei mari industrii.

Primul institut de cercetări chimice din țara noastră ia ființă în 1950, cu sprijinul unor savanți de renume, ca profesorul Costin D. Nenițescu, Gheorghe Spacu, Emilian Bratu și alții, care, împreună cu colaboratorii lor din învățămîntul superior, au contribuit direct la organizarea institutului și au participat nemijlocit la unele cercetări care trebuiau să ducă la realizarea unor instalații moderne, așa cum prevedeau primele planuri de dezvoltare economică a țării.

Cu aceasta, cercetarea în chimie a devenit o problemă de stat. S-a stabilit astfel o legătură indisolubilă între cercetarea științifică și industria chimică.

În anii care au urmat, inginerii chimiști și chimiștii formați în învățămîntul nostru superior au fost grupați în institutele de cercetare chimică care luau ființă pe măsura necesităților unei dezvoltări dinamice a economiei naționale, de a asigura tehnologii care trebuie să stea la baza proiectării și construirii instalațiilor industriale. Asemenea institute de cercetări chimice au luat ființă la Iași, Cluj, Timișoara, Ploiești, Mediaș și pe marile platforme ale industriei chimice din Brazi, Borzești, Pitești, Craiova, Săvinești.

Ing. MIHAIL FLORESCU, Ministru Secretar de Stat la Comitetul Național pentru Știință și Tehnologie — București.

În această perioadă institutele Ministerului Industriei Chimice, ale Academiei R.S.R., cadrele de la catedrele de specialitate din învăţămîntul superior au avut o mare contribuţie la realizarea primelor mari instalaţii chimice şi petrochimice din ţara noastră.

Odată cu numirea în fruntea Institutului de Cercetări Chimice ca director general a tovarăşei Elena Ceauşescu, în 1964, institutul dezvoltă rapid cercetarea în domeniile de vîrf ale industriei chimice şi, îndeosebi, a cauciucurilor sintetice, materialelor plastice, sintezelor organice, chimiei anorganice şi alte cercetări din chimie menite să răspundă sarcinilor rezultate din planurile cincinale privind realizarea unei industrii chimice care să acopere întregul front de produse solicitate de economia naţională în dezvoltare dinamică.

Congresul al IX-lea al Partidului Comunist Român din 1965 a însemnat o mare cotitură în viaţa partidului şi statului socialist, a pus bazele dezvoltării nelimitate a ştiinţei şi cercetării ştiinţifice în ţara noastră. În Raportul la Congres, tovarăşul Nicolae Ceauşescu arăta: „Trăim într-o epocă de mari prefaceri revoluţionare, caracterizată prin desfăşurarea unei revoluţii ştiinţifice şi tehnice fără precedent. Programul de dezvoltare a societăţii socialiste în următorii cinci ani, satisfacerea nevoilor economiei naţionale sînt indisolubil legate de progresul ştiinţei, de intensificarea cercetărilor fundamentale şi aplicative, în toate ramurile". În Raport se subliniază faptul că „*Industria chimică* are un rol de mare însemnătate în dezvoltarea economiei noastre". Aceste directive au deschis căile de lărgire a organizării ştiinţifice a cercetării chimice, în măsură să asigure tehnologiile necesare construirii marilor instalaţii chimice prevăzute în planurile cincinale.

Reţeaua vastă de unităţi de cercetare chimică creată în această perioadă cerea realizarea unui cadru necesar concentrării forţelor ştiinţifice şi tehnice pe problemele prioritare ale planului de dezvoltare a economiei socialiste, coordonării ştiinţifice a programelor de cercetare, în vederea eliminării paralelismelor şi a unor cheltuieli de cercetare materiale şi umane.

În aceste împrejurări, din iniţiativa şi sub conducerea nemijlocită a tovarăşei academician doctor inginer Elena Ceauşescu, ia fiinţă, în 1974, Institutul Central de Chimie, care a grupat toate unităţile de cercetare şi proiectare din domeniul chimiei atît din cadrul Ministerului Industriei Chimice, cît şi al Academiei R.S.R. şi a integrat colectivele care lucrau la catedrele de specialitate din învăţămîntul superior.

Concepţia unitară de organizare a cercetării ştiinţifice, în această formă superioară, elaborată de tovarăşa academician doctor inginer Elena Ceauşescu, a pus bazele unei coordonări raţionale a acestei activităţi esenţiale pentru asigurarea dezvoltării cu forţe proprii a industriei chimice şi petrochimice.

Puternice unităţi de cercetare au fost organizate pe marile platforme chimice în coordonarea directă a Institutului Central de Chimie, realizîndu-se astfel o legătură strînsă între cercetarea ştiinţifică, învăţămîntul superior şi producţia industrială. Aceasta a consolidat atît cercetarea ştiinţifică, cît şi trecerea rapidă în producţia industrială a rezultatelor obţinute în unităţile de cercetare.

Pentru a se asigura transferul operativ a cercetării de laborator la experimentări industriale, s-au organizat trei întreprinderi experimental-productive subordonate direct Institutului Central de Chimie, s-au realizat baze de piloţi şi instalaţii experimentale în marile întreprinderi chimice, realizîndu-se astfel o legătură strînsă cu producţia industrială, trecerea tehnologiilor din cercetare experimentare în practica industrială.

Principalele direcţii în care s-a desfăşurat cercetarea în chimie au fost determinate atît de hotărîrile adoptate de Congresele Partidului Comunist Român cu privire la dezvoltarea economico-socială a ţării, cît şi de marile descoperiri ale Revoluţiei ştiinţifico-tehnice contemporane în care chimia joacă un rol hotărîtor.

Pe această bază au luat fiinţă ramuri importante, moderne, care utilizează cu tehnici de vîrf, ca industria elastomerilor şi materialelor plastice, a materialelor sintetice, în general, care au influenţat dezvoltarea dinamică a economiei din ţara noastră, proces care se derula în acea epocă rapid în toate ţările cu o economie dezvoltată.

Pe baza hotărîrilor luate de cel de-al XIII-lea Congres al Partidului Comunist Român, care a stabilit dezvoltarea cu prioritate a chimiei fine, respectiv soluţionarea problemelor pentru realizarea unor produse de înaltă calitate pentru medicamente, cosmetice, coloranţi, lacuri, precum şi substanţe pure şi ultrapure necesare ramurilor revoluţionare apărute în această epocă, ale microelectronicii şi microbiologiei, s-au intensificat cercetările în domeniul sintezei organice şi al producerii de materiale semiconductoare, reactivi de înaltă puritate, metale neferoase şi rare de înaltă puritate.

Rolul cercetării ştiinţifice în dezvoltarea industriei chimice, a crescut continuu şi pe măsură ce a apărut nevoia unor produse din ce în ce mai sofisticate, care a cerut o concentrare importantă de forţe ştiinţifice şi tehnice experimentale.

Nici una din marile descoperiri ale revoluţiei ştiinţifico-tehnice n-ar fi putut cunoaşte aplicare

în scopuri practice fără aportul direct al produselor chimice.

În noua revoluție științifico-tehnică și noua revoluție agrară, care au început să se desfășoare și se vor desfășura vertiginos pînă la sfîrșitul mileniului, contribuția chimiei va fi esențială, hotărîtoare.

Ramurile fundamentale ale științelor naturii, fizica, chimia și biologia au o contribuție directă în revoluția microelectronică, ca și în revoluția microbiologică, care sînt specifice în noua revoluție științifico-tehnică.

Realizarea electronizării, automatizării și robotizării, a liniilor automate flexibile de fabricație se bazează, pe fizica particulelor și microelectronică, și, în aceeași măsură, atît pe mecanica fină, cît și pe chimia fină.

Această realizare tehnică a permis realizarea unor baze teoretice de mare anvergură, cum sînt informatica și cibernetica.

În cuvîntarea la deschiderea celui de-al III-lea Congres Național de Chimie din 21 septembrie 1988, tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu arăta că pe baza puternicului potențial realizat în țara noastră în acest domeniu, „Congresul Național de Chimie trebuie să dea o nouă orientare de largă perspectivă privind modernizarea și perfecționarea activității de producție și cercetare în chimie, ținînd seama de cerințele economiei naționale, de noile cuceriri ale științei și tehnicii".

În cuvîntare s-a subliniat faptul că cercetarea din chimie trebuie să se orienteze în continuare către valorificarea superioară a materiilor prime, realizarea unor tehnologii cu consumuri materiale și energetice reduse, a unor produse de calitate superioară la nivelul cerințelor tehnicilor de vîrf ale industriei moderne.

În condițiile noii revoluții științifico-tehnice, chimia trebuie să dezvolte vaste cercetări fundamentale în domeniul structurilor și proceselor chimice, în măsură să răspundă la cerințele tehnicilor de vîrf în plină dezvoltare din microstructura materiei, procesele vieții, ale calității vieții, din macrostructura cosmică.

Prioritate trebuie să se acorde cercetărilor științifice din chimia fină, a sintezelor organice sofisticate, pentru a se obține produse chimice de mare rafinament tehnic și de cea mai înaltă puritate, de cea mai superioară calitate, așa cum sînt solicitate din ce în ce mai mult de microelectronică și optoelectronică, de microbiologia industrială, de biochimie și biotehnologie.

Chimia polimerilor va cunoaște noi direcții de dezvoltare, cum sînt elastomerii termoplastici, tehnopolimerii sau materialele plastice, de inginerie, materialele noi compozite pe bază de polimeri din ce în ce mai solicitate în industria auto, în aviație și rachete, în tehnica calculatoarelor și, în special, a supercalculatoarelor, în noua direcție de dezvoltare a construcțiilor de mașini de mare fiabilitate și eficiență economică.

Materialele semiconductoare multicomponente destinate microelectronicii, materialele supraconductoare destinate energeticii și unor noi mijloace de transport mai rapide, mai eficiente, solicită cercetări în chimie de un alt tip decît cele tradiționale, cercetări care au o mare contingență cu fizica.

Un rol de seamă îl are cercetarea din chimie în revoluția microbiologică. Marile descoperiri științifice din biochimie și constituirea după anii '50 a biologiei moleculare, în afară de faptul că au contribuit la descifrarea a numeroase procese ale vieții, au creat bazele unor mari aplicații practice în industria chimică organică și chimico-farmaceutică, în industria alimentară, agricultură și zootehnie, în medicină. S-a constituit astfel o nouă ramură a industriei, microbiologia industrială, bazată pe biotehnologiile recent elaborate, cum sînt acelea ale enzimelor imobilizate în tehnologiile de fermentație, în producerea de antibiotice, proteine, aminoacizi, enzime, vitamine, în producția alcoolilor și cetonelor. Biotehnologiile care au la bază procesele de inginerie genetică și îndeosebi tehnica ADN-ului recombinant și fuziunea protoplaștilor au pus bazele obținerii industriale a unor produse deosebite pentru combaterea unor boli grave, cum sînt: insulina, interferonul, hormonii de creștere, precum și pentru dobîndirea unui nivel înalt imunologic prin anticorpii monoclonali. Biologia moleculară și celulară, genetica moleculară, imunologia, enzimologia constituie obiectul unor vaste cercetări interdisciplinare, la care intervin chimia, microbiologia și genetica. În aceste domenii se deschid posibilități uriașe de cercetări chimice și biochimice, genetice și imunologice.

Una dintre marile preocupări ale cercetării chimice, de mare actualitate și cu repercusiuni de viitor, este elaborarea unor tehnologii pentru producția chimiei organice, carburanți și combustibili. Rezervele de hidrocarburi naturale ale planetei sînt limitate. În ritmul utilizării lor la nivelul actual, rezervele de petrol sînt pentru 30 de ani și de gaze de 50 de ani. În acest caz, trebuie să se găsească o altă bază pentru producția de hidrocarburi olefinice și aromate destinate producerii de materiale sintetice, de care omenirea nu se poate lipsi, cum sînt cauciucurile sintetice, materialele plastice, firele și fibrele sintetice, rășinile sintetice, detergenții și altele. De asemenea, producția de alcooli, inclusiv pentru carburanți, cer uriașe resurse noi de materii prime. Una dintre acestea, care poate răspunde

unor nevoi de dimensiuni atît de mari, este biomasa și, în principal fitomasa vegetală. Realizarea unor culturi vegetale energetice cu această destinație, cum sînt culturile de sfeclă, cartofi, sorg zaharat, topinanbur și altele, realizarea unor arbori repede crescători, care să fie recoltați la 2—3 ani, cum sînt plopul, salcîmul și salcia, constituie o materie primă regenerabilă și practic inepuizabilă. În acest domeniu s-au realizat încă de acum asemenea culturi de către Institutul de Cercetări pentru Cereale și Plante Tehnice de la Fundulea și de Institutul de Cercetări și Amenajări Silvice de la Ștefănești. Prelucrarea acestora în produse chimice organice și carburanți a fost realizată prin tehnologiile elaborate de către Institutul de Energetică Chimică și Biochimică din cadrul Institutului Central de Chimie. La aceasta trebuie adăugată creșterea de mare perspectivă a producției chimico-farmaceutică pe bază de plante medicinale, pentru care există de pe acum tehnologii de valorificare elaborate de Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice.

Un rol important îl va avea în viitor energetica hidrogenului, la care lucrează în prezent numeroase institute de cercetări de chimie și fizică. Obținerea unui hidrogen ieftin, pe baza procedeelor de fotoliză, fotocataliză și fotoelectrochimie, procedee studiate de Centrul de Chimie Fizică din ICECHIM, în vederea realizării unei tehnologii cu un consum redus energetic, care va produce un hidrogen ieftin, competitiv, și, în același timp, o resursă energetică, dar și una chimică, deosebit de valoroasă.

Odată cu creșterea valorificării superioare a țițeiului și gazelor naturale, care vor fi și de acum înainte, cîteva decenii, surse principale de produse organice și carburanți, spre sfîrșitul mileniului actual, se va extinde baza de materii prime în direcțiile menționate, poate și în altele, pentru care sînt concentrate în toată lumea importante forțe de cercetare științifică și tehnologică. Primele tehnologii elaborate au și luat calea industrializării, și toate programele naționale și internaționale prevăd în acest scop importante mijloace financiare și tehnice, ca și forțe umane, cu un înalt grad de pregătire științifică și tehnică.

Procesele catalitice s-au generalizat în marea majoritate a tehnologiilor chimice. Cercetarea științifică în acest domeniu foarte important de eficiență economică se îndreaptă în două direcții: realizarea unor catalizatori superactivi, de tipul celor introduși în tehnologiile de fabricație a polietilenelor de joasă și înaltă densitate și trecerea la folosirea catalizei enzimatice. Prin utilizarea enzimelor se pot realiza, cu consum energetic redus și înaltă specificitate, la temperaturi și presiuni normale, produsele chimice utile și de înaltă calitate și performanță economică. Producția de enzime creează astfel condițiile transpunerii acestora ca biocatalizatori în procese chimice industriale.

Cercetările utilizării plasmei în reacțiile chimice au început să se contureze ca un domeniu de mare perspectivă, cunoscînd faptul că sînt procese chimice care se pot desfășura numai la temperaturi înalte. Un astfel de proces tehnologic a fost elaborat de Institutul de Cercetări Tehnologice și Materiale din cadrul Institutului Central de Fizică, pentru producția bioxidului de titan, printr-un proces mult mai simplu față de cele utilizate pînă acum. Chimia plasmei va cunoaște multe aplicații industriale.

Fotosintezele trec de la utilizarea luminii obținute cu lămpile de mercur la folosirea radiației fotonice laser. Pe măsura realizării laserilor de mare putere, aceste materiale vor fi industrializate.

Fizica particulelor, a energiilor înalte, rezervă pentru cercetarea chimică, mari posibilități de a realiza tehnologii competitive, pentru produse de mare utilitate.

Cele mai recente cercetări în domeniul microundelor utilizate pentru stimularea reacțiilor chimice deschid noi posibilități de elaborare a unor tehnologii de înaltă eficiență.

Tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu sublinia la cel de-al III-lea Congres național de chimie: „Trăim o epocă de puternic avînt al științei și tehnicii, al cunoașterii umane în general. Prin esența sa, chimia însăși este o știință a noului, o știință revoluționară și trebuie să acționăm cu toată fermitatea pentru a ridica nivelul activității de cercetare științifică, pornind de la necesitatea unor noi și noi cuceriri și descoperiri în toate domeniile".

Chimia, ca știință fundamentală a naturii, are o mare contribuție la extinderea cunoașterii, a dezvăluirii tainelor naturii și universului și în același timp are un caracter vast aplicativ, în măsură să răspundă unor cerințe din ce în ce mai pretențioase ale dezvoltării economico-sociale. În acest spirit, știința și industria chimică și petrochimică românească vor aduce un aport hotărîtor la crearea bazei tehnico-materiale a societății socialiste multilateral dezvoltate din țara noastră, la creșterea calității și nivelului de viață, la înflorirea Republicii Socialiste România.

MARIA IONESCU

Noi perspective în cercetarea chimică

Dezvoltarea intensivă a industriei şi realizarea unei calităţi superioare în toate sectoarele, cu aportul ştiinţei şi tehnologiei, participarea la diviziunea internaţională a activităţii, creşterea competitivităţii la export constituie, conform concepţiei promovată de tovarăşul Nicolae Ceauşescu secretar general al P.C.R. preşedintele Republicii Socialiste România, singura cale pentru introducerea progresului tehnic şi dezvoltarea multilaterală a patriei. Această dezvoltare implică elaborarea şi extinderea unui ansamblu de cercetări prospective şi de prognoză pentru următoarele două decenii, care să stabilească soluţii noi de valorificare a resurselor naţionale şi să asigure produsele necesare dezvoltării în condiţii economice moderne, în concordanţă cu evoluţia tehnicii pe plan mondial.

Aceste direcţii de cercetare au fost fundamentate pe baza documentelor Congresului al XIII-lea al P.C.R., a tezelor şi expunerilor tovarăşului Nicolae Ceauşescu şi constituie documente pregătitoare pentru Congresul al XIV-lea.

Creşterea continuă a potenţialului de cercetare ştiinţifică şi inginerie tehnologică în domeniul chimiei şi petrochimiei este indisolubil legată de activitatea, spiritul organizatoric şi aportul direct al tovarăşei academician doctor inginer Elena Ceauşescu, strălucit reprezentant al ştiinţei contemporane, care coordonează, în prezent, întreaga activitate de cercetare ştiinţifică din ţara noastră orientînd cu fermitate forţele de specialitate spre cele mai noi tendinţe ale tehnicii mondiale, în concordanţă cu programele de dezvoltare a tuturor ramurilor economiei naţionale.

Capacitatea ştiinţifică previzionară şi organizatorică a tovarăşei academician doctor inginer Elena Ceauşescu, preşedintele Consiliului Naţional al Ştiinţei şi Învăţămîntului, a asigurat şi asigură, în continuare, cadrul corespunzător desfăşurării cercetării pe direcţii moderne, colaborarea între ramurile economiei naţionale (chimia şi petrochimia fiind determinante), integrarea învăţămîntului superior de profil, colaborarea tehnico-ştiinţifică internaţională.

În paralel cu preocuparea permanentă de modernizare a tehnologiilor actuale, de reducere a consumurilor în instalaţiile existente, de atingere a parametrilor proiectaţi la unele obiective, activitatea Institutului Central de Chimie este concentrată în direcţia descoperirii şi punerii în valoare a unor noi surse de energie, de noi materii prime şi auxiliare, a elaborării de procedee noi şi eficiente de sinteză şi a unor materiale noi, cu proprietăţi superioare. În acest scop, aportul din ce în ce mai mare al cercetării fundamentale va duce la afirmarea şi extinderea unor noi specialităţi în domeniul chimiei şi petrochimiei.

Elastomerii realizaţi în perioada următoare cu aportul direct al tovarăşei academician doctor inginer Elena Ceauşescu, ca specialist şi conducător al acestui domeniu, se vor impune prin noi utilizări, atît ca urmare a obţinerii unor proprietăţi speciale, cît şi în scopul înlocuirii în cît mai mare măsură a cauciucului natural. Se va extinde producţia cauciucurilor termoplastice, care, în afara unor remarcabile proprietăţi, permit prelucrarea fără vulcanizare. Se va dezvolta producţia cauciucului poliizoprenic modificat, cu proprietăţi de rezistenţă deosebite, a cauciucului polipentenameric, utilizîndu-se ca materie primă ciclopentena existentă în ţară, printr-un procedeu de polimerizare original.

De asemenea, se vor realiza noi tipuri de cauciucuri nitrilice, cauciucul butilic, cauciucurile lichide, cauciucul poliepiclorhidrinic şi altele, asigurîndu-se baza de materiale noi pentru construcţia de maşini şi electrotehnică cu funcţionalitate în medii cu condiţii de uzură deosebite.

Tehnopolimerii şi polimerii speciali — vor avea prioritate în perioada următoare, caracterizîndu-se printr-o largă diversificare pentru asigurarea cu materiale noi, speciale, a unor domenii de vîrf ale economiei naţionale: industria de autoturisme, electronică, electrotehnică, aeronautică, calculatoare etc. Lucrările de cercetare vor fi puse în valoare prin industrializarea unor polimeri cu proprietăţi de înaltă performanţă: poliacetili, diferite poliamide şi copoliamide, polifenilenoxid, polietilentereftalat, polibutilentereftalat şi polimerii speciali: politetrahidrofuran, polifenilensulfură, polisulfone ş.a. Se va acorda o atenţie deosebită modificării polimerilor sintetici şi naturali, realizării de aliaje polimerice şi dezvoltării unuia dintre cele mai importante domenii ale chimiei macromoleculare contemporane, cel al materialelor compozite. În afară de polimerii de bază destinaţi compozitelor se menţionează programul de fibre carbon care prevede introducerea în perioadele următoare a celui mai valoros material de armare cunoscut pînă în prezent.

Fibre sintetice. În domeniul fibrelor sintetice, atenţia este concentrată pe diversificarea sortimentală şi modernizarea tehnologiilor cunoscute, prin

Dr. chim. MARIA IONESCU, director general al Institutului Central de Chimie — Bucureşti.

realizarea de fibre cu proprietăţi noi: absorbante, ignifuge, antistatice, bactericide, schimbătoare de ioni, conductoare, optice ş.a., care vor acoperi o serie de utilizări tehnice noi, precum şi sortimente speciale, pentru scopuri vestimentare şi decorative. Se va dezvolta vopsirea în masă prin procedee noi, mai economice, la toate tipurile de fibre, pe baza coloranţilor şi pigmenţilor speciali, care se vor produce în instalaţiile în curs de construcţie. Se va acorda o atenţie deosebită atît firelor tehnice, poliesterice şi poliamidice cu proprietăţi speciale, cît şi producţiei de fire şi fibre polipropilenice.

Catalizatorii de tip nou reprezintă un domeniu de mare importanţă pentru viitorul sintezelor chimice româneşti.

Noua generaţie de catalizatori, caracterizaţi prin productivitate ridicată, consum redus de metale speciale, condiţii tehnologice de sinteză mai economice, reprezintă o sursă esenţială pentru tehnologiile viitorului şi modernizarea celor existente.

Principalele obiective ale cercetărilor în domeniul noilor catalizatori vizează reducerea consumurilor de materiale şi energie în procesele chimice, prin activitate catalitică la temperaturi şi presiuni scăzute, cu viteze mari de reacţie şi selectivităţi înalte. În ultimul timp, se dezvoltă trei clase de catalizatori de tip nou:

a. *Catalizatori zeolitici*, care se caracterizează prin proprietăţi de selectivitate suplimentare. Aceste tipuri de catalizatori au adus importante perfecţionări în prelucrarea ţiţeiului şi au deschis calea noilor tehnologii de obţinere a hidrocarburilor şi a carburanţilor sintetici.

b. *Catalizatori bimetalici sau polimetalici* depuşi pe suporţi anorganici, suporţi polimerici sau zeolitici care au permis elaborarea de noi procese şi perfecţionarea unor procese cunoscute de carboxilare sau oxosinteză, reformare catalitică, epoxilarea olefinelor şi altele.

c. *Catalizatori enzimatici*, care sînt în plină afirmare, datorită condiţiilor economice în care acţionează: temperatura şi presiunea mediului ambiant, *p*H apropiat de neutru (se evită fenomenele de coroziune) viteze mari de reacţie şi selectivităţi practic totale.

Cercetările cu caracter fundamental sînt orientate spre depăşirea unor dificultăţi legate de fenomenul de inhibiţie a reacţiei, care face să se lucreze la concentraţii mici de reactanţi. Ca realizări mai importante ale catalizei enzimatice, pot fi menţionate procesele de separare ale aminoacizilor optic activi (aplicate industrial), studiile (deocamdată de laborator) de oxidare selectivă a hidrocarburilor, epoxidare a olefinelor şi altele.

În contextul crizei energetice şi de materii prime, şi mai ales de metale rare, care intră în compoziţia catalizatorilor clasici, utilizarea enzimelor pentru sinteze chimice este de un real interes pentru viitor.

Din cercetările abordate în cadrul Institutului Central de Chimie în direcţia obţinerii unei noi generaţii de catalizatori, se menţionează: *catalizatorul zeolitic*, cu selectivitate superioară pentru conversia metanolului la olefine şi hidrocarburi aromatice; *catalizatorul zeolitic* selectiv pentru transformarea alcoolului metilic şi etilic în benzine octanice de calitate superioară; *catalizatorul zeolitic* cu selectivitate ridicată pentru sinteza *p*-dietilbenzenului; *catalizatorul zeolitic* pentru obţinerea amilenelor prin alchilarea butenelor cu metanol; *catalizatorul enzimatic* pentru obţinerea *L*-metioninei şi *D*-fenilglicinei; *catalizatorul enzimatic* pentru esterificări şi transesterificări în mediu de solvenţi organici; *catalizatorul pe bază de compuşi de fier* pentru sinteza amoniacului.

Biotehnologia constituie, pe plan mondial, de mai mulţi ani, un domeniu de mare potenţial economic. Direcţii de cercetare biotehnologică se regăsesc şi în activitatea Institutului Central de Chimie, ca urmare a iniţiativei tovarăşei academician doctor inginer Elena Ceauşescu, după a cărei concepţie a fost înfiinţat în 1980 Institutul de Energetică Chimică şi Biochimică, care, alături de Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice şi unităţi de cercetare şi învăţămînt de profil din ţară, îşi concentrează activitatea asupra realizării şi diversificării unor biotehnologii de mare interes tehnico-economic.

Prin tehnicile de inginerie genetică, care stau la baza elaborării noilor biotehnologii, s-au putut ameliora unele procese chimice care au loc în celulele vii şi a fost posibilă, totodată, crearea de procese noi, fără echivalent în natură.

Realizarea reacţiilor enzimatice în medii de solvenţi organici a extins domeniul de aplicabilitate a biotehnologiilor.

Biotehnologiile utilizează microorganisme înalt producătoare izolate şi selectate din medii naturale şi în ultimii ani, ameliorate prin tehnici de inginerie genetică, care prin activitatea lor metabolică dirijată sintetizează produse chimice utile. Domeniul este deosebit de vast, dar se pot enumera cîteva aplicaţii, cu perspectivă mai apropiată de finalizare practică:

— *utilizarea de celule de microorganisme imobilizate*, pe suporţi naturali sau sintetici în vederea realizării de procese chimice. O primă realizare industrială de performanţă în acest domeniu pe plan mondial o reprezintă recenta punere în funcţiune a unei instalaţii de 3000 t de acrilamidă, în care procesul de hidroliză a nitrilului acrilic se realizează cu celule de bacterii imobilizate, cu o selectivitate de peste 99%. De asemenea, se semnalează studii la nivel de pilot de realizare, cu privire la bioprocesul de obţinere a alcoolului etilic şi de sinteză a acidului propionic, cu celule viabile imobilizate, cercetări care se desfăşoară şi în cadrul Institutului Central de Chimie;

— *obţinerea directă a hidrogenului din apă* în urma metabolismului anaerob al unor alge, direcţia abordată de asemenea în cadrul ICCh. Fenomenul este similar cu cel bine cunoscut de fixare a azotului pe cale biologică. Întreg procesul de fotosinteză care recirculă bioxidul de carbon şi apa în natură este o biotehnologie care se realizează, în prezent, numai pe cale naturală şi care, în ultimă instanţă, reprezintă o stocare sub formă de produse chimice a energiei solare, practic inepuizabile;

— *utilizarea diferitelor tipuri de microorganisme vii* în vederea obținerii de medicamente, antidăunători naturali, recuperării metalelor din minereuri sărace sau a petrolului. Noile biotehnologii reprezintă azi o mare speranță a omenirii, nu numai în domeniul chimiei, dar și în agricultură, industria alimentară, protecția mediului înconjurător, medicină etc.

Chimizarea biomasei. Tendința de epuizare a surselor primare fosile de energie (țiței, cărbuni) a impus într-o tot mai mare măsură atenției specialiștilor, utilizarea biomasei regenerabile ca sursă neconvențională energetică și de materii prime pentru industria chimică și petrochimică. Descifrarea structurii proteinelor din membranele plantelor, care participă la fotosinteză (premiul Nobel, pentru chimie 1988), reprezintă un pas semnificativ spre reușita realizării de sisteme biomimetice pe modelul fotosintezei, spre utilizarea, dirijată a filierei energie solară—biomasă—energie finală. Direcțiile de perspectivă ale utilizării biomasei, care prezintă interes pentru țara noastră și care sînt abordate în unitățile de cercetare ale Institutului Central de Chimie sînt orientate către:

a. procese de fermentație. Cu ajutorul microorganismelor biomasa este transformată direct în produse chimice utile. Pe această cale, se obțin, în prezent, enzine, vitamine, aminoacizi, proteine, medicamente și, în primul rînd, antibiotice, alcooli, cetone, acizi organici etc.

b. procese de extracție. Plantele și animalele conțin un număr important de substanțe chimice, care, prin procesele de extracție, separare și purificare, duc direct la obținerea de produse cu valoare economică deosebită, cum sînt: medicamente, pigmenți naturali, grăsimi, uleiuri eterice, diverse hidrocarburi de la țițeiul sintetic pînă la cauciuc natural, hormoni, enzime și vitamine.

c. valorificarea chimică a biomasei. Prin tratamente chimice adecvate, biomasa poate fi transformată în produse chimice utile sau intermediari care pot substitui gazele naturale, țițeiul și cărbunii aproape în toate domeniile de utilizare. Un exemplu în acest sens, este cel al obținerii furfurolului prin hidroliza acidă a biomasei cu conținut de pentozani.

Cea mai veche valorificare a biomasei, cunoscută și aplicată pînă astăzi, este fabricarea hîrtiei din masa celulozică obținută din lemn, trecîndu-se ulterior la fabricarea fibrelor artificiale, a celofanului, la valorificarea ligninei, precum și a altor componente.

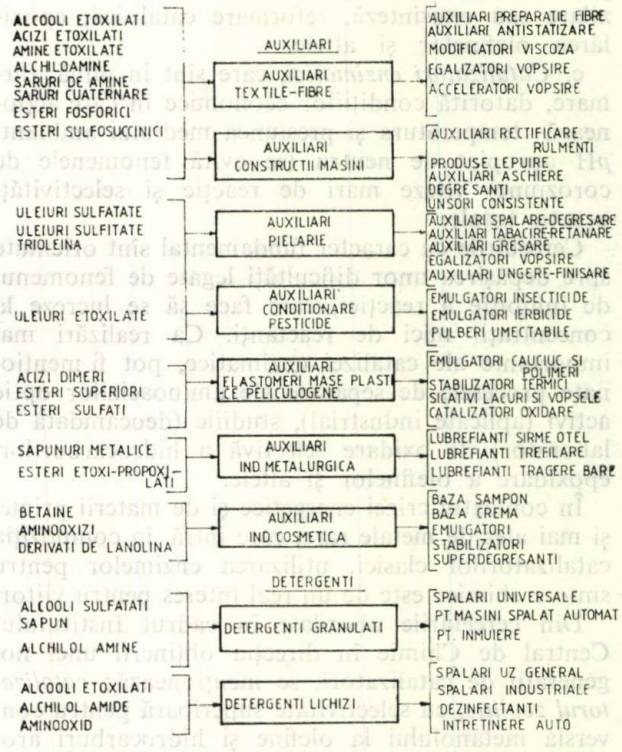
Prin distilarea uscată a lemnului, se obține alcool metilic, acid acetic, mangal și alte produse chimice secundare, care pot fi valorificate.

Prin gazeificarea biomasei celulozice se obține gazul de sinteză, un amestec de oxid de carbon și hidrogen care poate fi transformat, prin procese catalitice, în alcool sau în hidrocarburi. Cercetările de valorificare complexă a diferitelor categorii de biomasă, inclusiv microbiană abordate în cadrul Institutului Central de Chimie, se referă la: obținerea de proteine unicelulare din ape metanolice; de preparate enzimatice, cu multiple utilizări: peroxidaza, alcooloxidaza, proteaza, aminoacilaza, obținerea clorofilei și a carotenului; a xilozei, a gazului de sinteză și conversia acestuia la benzine și hidrocarburi aromatice.

Între direcțiile de valorificare a biomasei, **Oleochimia** apare astăzi ca un domeniu pregnant, bazat pe conversia uleiurilor vegetale, la acizi grași și glicerină destinați chimizării prin diferite operații (etoxilare, sulfatare, transformarea în amine etc.) pentru auxiliarii utilizați în industria de fibre chimice, textile, pielărie, coloranți, lacuri, vopsele, medicamente, antidăunători și altele.

Producția acestora pe bază de acizi grași sintetici este în declin în primul rînd pentru că distilările aplicate, consumatoare de energie, nu asigură selectivitatea componentelor, ceea ce influențează proprietățile, cît și pentru faptul că resursele de materii prime pentru acest scop nu asigură întreaga gamă necesară și se diminuează treptat.

Din literatura de specialitate din 1986, rezultă că 75—80% din glicerina obținută pe plan mondial provine din resurse naturale (uleiuri și grăsimi) și numai 25% prin sinteză. Compoziția în acizi grași a uleiurilor vegetale provenite din plantele tehnice oleaginoase specifice climei din țara noastră, demonstrează posibilitățile de a asigura întreaga gamă de produse pentru chimizare, cu valorificarea, în același timp, a glicerinei care rezultă în proporție de 8—10%, toți acești acizi găsindu-se sub formă de trigliceride în compoziția uleiului respectiv (tabelul 1). Utilizarea eficientă a acestor resurse de materii prime presupune elaborarea de tehnologii de cultură a unor specii de plante de mare productivitate și organizarea pe zone a culturilor, destinate chimizării. În schema 1, se prezintă toată gama de produse care pot fi obținute din uleiuri naturale, utilizîndu-se tehnologii competitive.



Schema 1.

Electrosinteza organică. De la procesele clasice de electroliză industrială, larg răspîndite în domeniul produselor clorosodice sau aluminiului, care sînt, în general, mari consumatoare de energie şi pentru care, în toată lumea, se fac continuu eforturi pentru stabilirea de soluţii tehnologice şi constructive mai economice, atenţia specialiştilor, în ultimii ani, s-a concentrat în direcţia obţinerii unor substanţe organice prin electrosinteză, care deschide o serie largă de posibilităţi pentru chimia fină cu aplicaţii industriale mai economice. Obţinerea unor produse organice prin electrosinteză se realizează cu faze mai puţine, la un grad de puritate ridicat şi totodată apariţia unor materiale noi pentru asigurarea confecţionării echipamentelor specifice (electrozi, celule, membrane etc.) a permis dezvoltarea posibilităţilor de sinteză la scară industrială. Pornind de la cîteva reacţii de reducere sau oxidare chimică cunoscute din perioadele precedente, tehnica din ultimii ani a dus la un nomenclator amplu, în momentul de faţă, de tehnologii aplicate în instalaţii industriale sau experimentale, cuprinzînd cîteva sute de substanţe organice de mare importanţă pentru chimie, petrochimie şi alte ramuri ale economiei naţionale. În tabelul 2, se menţionează numai cîteva exemple, care se referă la produse deosebit de necesare pentru industria de medicamente, coloranţi, solvenţi, polimeri ş.a. care constituie, în prezent, preocupări majore în cadrul unităţilor Institutului Central de Chimie.

Tehnologii pe bază de membrane. În ultimii ani, se constată pe plan mondial o concentrare a preocupărilor, pentru extinderea tehnicilor de separare pe membrane domenii cu posibilităţile multiple de aplicare şi cu efectele economice apreciabile: economie de energie, randamente de separare ridicate, procese continue, obţinerea substanţelor pure, reducerea fazelor de fabricaţie (prin simplificarea operaţiilor de separare în special), utilaje mai puţin complexe şi reducerea pierderilor în soluţii reziduale.

Cele mai cunoscute fenomene de membrane care pot constitui baza unor aplicaţii practice de luat în considerare pentru industrializare sînt: *osmoza*, *osmoza inversă*, *electroosmoza*, *dializa*, *electrodializa*, *hemodializa*, *termoosmoza*. Membrana este o structură interpusă între două faze care poate modifica viteza de transport a substanţelor din mediul respectiv, permiţînd trecerea selectivă a

Tabelul 2

EXEMPLE DE SINTEZE ORGANICE ELECTROCHIMICE

Produsul		Materia primă
Adipodinitril	←	Acrilonitril
Acid aminobenzoic	←	Nitrotoluen
Acid *p*-aminobenzoic	←	Acid *p*-nitrobenzoic
o-Aminofenol	←	Nitrobenzen
Aminoguanidina	←	Nitroguanidina
Antrachinonă	←	Antracen
Anilina	←	Nitrobenzen
Aldehida benzoică	←	Toluen
Benzidina	←	Nitrobenzen
Carbamati	←	Etiloxalaţi
Cloral	←	Etanol
Etilenglicol	←	Aldehida formică
Izocianaţi	←	Etiloxalaţi
Metiletilcetona	←	Butene
Acid oxalic	←	Bioxid de carbon
Acid sebacic	←	Acid adipic
Hidrochinona	←	Benzen

Tabelul 1

COMPOZIŢIA ÎN ACIZI GRAŞI A ULEIURILOR VEGETALE SPECIFICE R.S.R.

Acidul	Formula	Floarea-soarelui, %	Soia, %	Germeni porumb, %	In, %	Ricin, %	Rapiţă clasică, %
Lauric	$CH_3-(CH_2)_{10}-COOH$	—	—	—	—	—	—
Miristic	$CH_3-(CH_2)_{12}-COOH$	—	0,1	—	—	—	4,0
Palmitic	$CH_3-(CH_2)_{14}-COOH$	5,0	8,0	10,0	2,0	2,0	2,0
Stearic	$CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$	3,0	6,0	3,5	5,5	1,0	0,9
Palmitoleic	$CH_3-(CH_2)_5-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$	0,2	0,2	0,3	0,2	—	0,2
Oleic	$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$	36,0	22,0	34,0	21,0	6	23,5
Linoleic	$CH_3-(CH_2)_4-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$	54,0	52,0	50,0	15,0	3,5	15,0
Linolenic	$CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$	—	8,0	0,7	51,0	0,3	10,0
Ricinoleic	$CH_3-(CH_2)_4-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{\vert}{CH}}-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$	—	—	—	—	87,0	—
Arahic	$CH_3-(CH_2)_{18}-COOH$	0,6	0,6	0,8	—	0,2	0,6
Erucic	$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_{11}-COOH$	—	—	—	—	—	45,0

anumitor specii de particule. Fiind transportate inegal prin membrană, componentele pot fi separate, iar procesul poate fi dirijat pentru asigurarea calității separării.

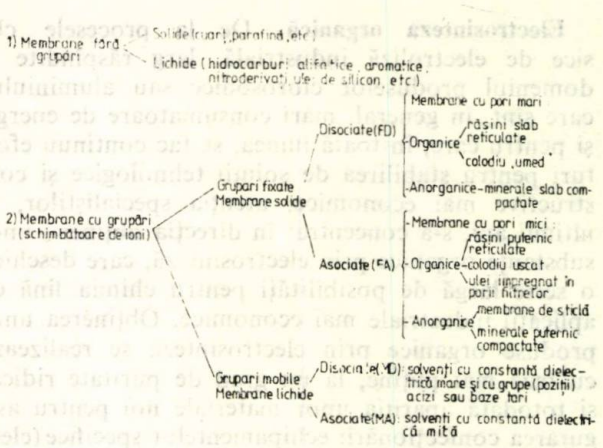
Această direcție de cercetare fundamentală cu finalizare practică în diferite tehnologii și domenii este în plină dezvoltare. Principalele tipuri de membrane, după operații, sînt următoarele: membrane schimbătoare de ioni omogene și eterogene; membrane pentru dializa și osmoza industrială; membrane pentru electroliză; membrane pentru hemodializă; membrane pentru filtrare și ultrafiltrare; membrane pentru separarea gazelor; membrane diafragmă pentru procese electrochimice.

Pentru a se concepe un proces tehnologic pe fenomene de membrană, trebuie să se stabilească soluții pentru trei probleme de fond: tehnica de preparare a membranei, caracterizarea materialului de construcție, în funcție de mediul în care este expusă, respectiv, aplicarea tehnologiei, concepția constructivă a utilajelor și stabilirea parametrilor optimi. Cea mai importantă problemă care constituie elementul prioritar al diferitelor firme specializate o constituie prepararea membranelor.

Cea mai veche aplicare industrială și se pare singura mai importantă care utilizează ca element tehnologic „membrana" este recuperarea soluțiilor de hidroxid de sodiu de la fabricarea fibrelor artificiale de tip viscoză, care separă hemicelulozele prin proces de dializă.

Polimerii sintetici cu stabilitate chimică în diferite medii au un rol deosebit în prepararea membranelor sub formă de pelicule, sau depuse pe diferite suporturi. Clasificarea membranelor după structură este prezentată în schema 2.

Programul de cercetare pentru tehnicile de membrane abordat în ultimii ani în cadrul unităților Institutului Central de Chimie deschide un larg orizont. S-au realizat membrane peliculare pentru ultrafiltrări și schimbătoare de ioni pentru electrodializă competitive calitativ, depășindu-se, în prezent, fazele de laborator. Preocupările sînt canalizate pe următoarele aplicații: separarea sărurilor



Schema 2

din substanțe organice; purificarea unor produse în domeniul reactivilor; recuperarea în circuit tehnologic a unor produse de bază sau de materii prime; simplificarea unor procese tehnologice; recuperările și epurările din ape reziduale; purificarea gazelor reziduale din diferite sinteze și refolosirea în circuit; operații speciale de ultrafiltrare.

Ca urmare a îndrumării de înaltă competență și sprijin permanent acordat de tovarășa academician doctor inginer Elena Ceaușescu, unitățile Institutului Central de Chimie sînt organizate astfel încît să asigure în anii următori realizarea programului de dezvoltare a industriei chimice și petrochimice după direcțiile moderne prezentate sintetic în această lucrare.

Specialiștii din cercetare și proiectare vor depune toate eforturile, capacitatea și dăruirea profesională pentru atingerea obiectivelor propuse, răspunzînd cu rezultate practice concrete încrederii acordate de conducerea statului nostru cercetării științifice și tehnologice.

Adresăm din toată inima tovarășei academician doctor inginer Elena Ceaușescu, odată cu omagiul tuturor oamenilor muncii din Institutul Central de Chimie, tradiționalul „LA MULȚI ANI!"

CRISTOFOR I. SIMIONESCU
MIRCEA GRIGORAȘ

Autopolimerizarea unor monomeri antracenici prin cicloadiție Diels-Alder

C.Z.: 66.095.26:547.672.1

Lucrarea prezintă comportarea unor monomeri pe bază de antracen conținînd o legătură dublă sau triplă activată electrofil (1-antrilmaleimidă, 9-antrilmetilacrilat, 9-antrilmetilmetacrilat, 9-antrilmetilcrotonat și 9-antrilmetilpropiolat) în polimerizarea termică și în prezența acizilor Lewis. Încatenarea are loc prin cicloadiția Diels-Alder a legăturii polimerizabile la pozițiile mezoantracenice ducînd la un polimer cu inele 9,10-dihidroantracenice cu punte în lanțul principal. În unele cazuri particulare, autopolimerizarea prin cicloadiție este însoțită sau concurată de reacția de polimerizare normală sau policondensare.

The paper presents the behaviour of some anthracene-based monomers containing electrophilically activated double or triple bonds (1-anthrylmaleimide, 9-anthrylmethyl acrylate, 9-anthrylmethyl methacrylate, 9-anthrylmethyl crotonate and 9-anthrylmethyl propiolate) in thermal polymerization using Lewis acids. The catenation takes place by the Diels-Alder cycloaddition of the polymerizable bonds to mesoanthracene positions leading to polymers containing bridged 9,10-dihydroanthracene rings in the main polymer chain. In some particular cases the selfpolymerization by cycloaddition is accompanied or rivaled by side reactions such as normal polymerization or polycondena tion.

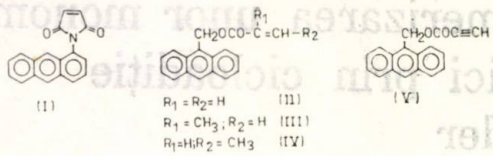
В работе рассмотрено поведение ряда мономеров на основе антрацена, содержащих двойную или тройную электрофильно активированную связь (1-антрилмалеимид, 9-антрилметилакрилат, 9-антрилметилметакрилат, 9-антрилметилкротонат и 9-антрилметилпропиолат) при термической полимеризации и полимеризации в присутствии кислот Льюиса. Образование цепи протекает путём циклоприсоединения Дильс-Альдер полимеризуемой связи к мезоантраценовым положениям, что приводит к полимеру с 9, 10-дигидроантраценовыми циклами с мостиком в основной цепи. В некоторых частных случаях самополимеризация путём циклоприсоединения сопровождается или с ней конкурирует реакция нормальной полимеризации или поликонденсации.

Multe reacții devenite clasice în chimia organică pot fi extinse cu succes în chimia macromoleculară, în vederea obținerii unor polimeri cu structură și proprietăți prestabilite. Una dintre acestea este cicloadiția Diels-Alder, care constă dintr-o reacție de adiție dintre o dienă conjugată și un compus cu legătură dublă sau triplă activată electrofil (filodienă).

Antracenul și derivații săi sînt diene bine cunoscute, care participă cu ușurință în reacții de cicloadiție Diels-Alder cu diferite dienofile ca anhidrida maleică, acizii acrilic, metacrilic, propiolic și derivații acestora, eteri și tioeteri vinilici, etc (1). Drept urmare, compușii pe bază de antracen ce posedă legături duble sau triple ar putea fi utilizați cu succes într-o reacție de autopolimerizare prin cicloadiție Diels-Alder. De fapt, M i c h e l [2] a presupus încă din 1964 că 9-vinilantracenul poate polimeriza și prin adiția repetată a legăturii vinilice la pozițiile mezoantracenice dintr-o altă moleculă de monomer, ducînd la polimer cu unitatea structurală de tip 9,10-etano, 9,10-dihidroantracenică. Totuși, o asemenea structură nu a fost decelată în polimerizarea 9-vinilantracenului și 9-alilantracenului [3, 4].

S-au obținut pentru prima dată compuși macromoleculari prin autopolimerizarea monomerilor antracenici, via cicloadiție Diels-Alder, folosind compuși în care legătura polimerizabilă este activată electrofil [5—8]. În această lucrare, se prezintă un studiu comparativ asupra comportării în polimerizare termică sau cu acizi Lewis (acceleratori recunoscuți ai reacției Diels-Alder) a unor monomeri antracenici cu o legătură dublă sau triplă activată electrofil, ca de exemplu 1-antrilmaleimida (I), 9-antrilmetilacrilat (II), 9-antrilmetilmetacrilat (III) 9-antrilmetilcrotonat (IV) și 9-antrilmetilpropiolat (V):

Acad. prof. dr. ing. CRISTOFOR I. SIMIONESCU și dr. ing. MIRCEA GRIGORAȘ, Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni" — Iași.

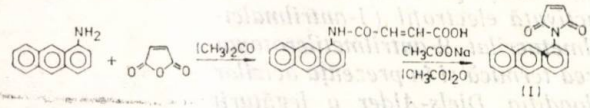


(I) $R_1 = R_2 = H$ (II); $R_1 = CH_3$; $R_2 = H$ (III); $R_1 = H$; $R_2 = CH_3$ (IV); (V)

Partea experimentală

Monomerii

1-Antrilmaleimida (I) a fost obţinută din 1-aminoantracen şi anhidridă maleică printr-o sinteză în două trepte, conform reacţiilor:



Etapa a doua se efectuează la 90°C şi durate scurte, (aproximativ 30 min.) spre a evita reacţia de autopolimerizare spontană a monomerului rezultat. Monomerul se obţine în stare pură prin solviri şi precipitări repetate din acetonă cu metanol (pentru îndepărtarea polimerului) şi apoi cu apă. În final, se obţine un produs cristalin, galben-oranj cu randament de 30%.

RMN ($CDCl_3$, 20°C): 7,2—8,4 p.p.m. (9 protoni aromatici), 6,8 p.p.m. (2 protoni maleimidici)

Sinteza monomerilor 9-antrilmetilacrilat (II), metacrilat (III) şi propiolat (V) a fost efectuată conform metodelor cunoscute [5, 9, 10].

9-Antrilmetilcrotonatul (IV) a fost produs prin cuplarea 9-antrildiazometanului cu acid crotonic, similar cu monomerul (V) [10].

Polimerizarea monomerilor (I) — (V) s-a efectuat termic, în masă sau în soluţie, şi în prezenţa acizilor Lewis. Polimerii s-au precipitat în metanol, filtrat şi uscat. Rezultatele polimerizării şi condiţiile de reacţie sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

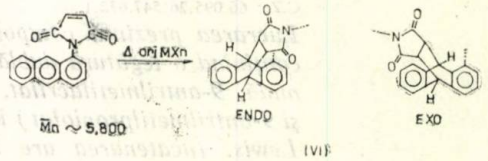
POLIMERIZAREA TERMICĂ ŞI ÎN PREZENŢA ACIZILOR LEWIS A MONOMERILOR ANTRACENICI

Nr. crt.	Monomer	Metodă de polimerizare	Timp, h	Temperatură, °C	Conversie, %	Structură
1	I	*A*	20	100	98,9	VI
2	I	*C*	20	18	49,1	VI
3	II	*A*	20	100	—	
4	II	*B*	20	100	66,8	IX
5	II	*C*	20	19	12,8	IX+XI
6	III	*B*	24	110	94,2	VII+VIII
7	III	*C*	24	20	72,0	VII
8	IV	*A*	20	100	—	
9	IV	*B*	20	100	—	
10	IV	*C*	20	18	—	
11	V	*A*	20	100	12,1	XI
12	V	*B*	20	100	66,5	XI
13	V	*C*	20	18	65,3	XI

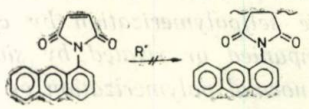
Notă: A — polimerizare termică (în soluţie), solvent-dimetilformamidă' concentraţia monomerului = 10% gr.; *B* — polimerizare termică, în masă (topitură); *C* — polimerizare în soluţie în prezenţa acizilor Lewis ($TiCl_4$ 5% moli), solvent, clorură de metilen sau toluen (exp. nr. 7).

Rezultate şi discuţii

Polimerizarea monomerului (I) s-a înfăptuit termic, numai în soluţie, deoarece monomerul prezintă temperatură de topire ridicată. Atît termic cît şi în prezenţa acizilor Lewis, încatenarea are loc prin cicloadiţia Diels-Alder a legăturii duble maleimidice la poziţiile mezoantracenice ale altei molecule de monomer, ducînd la polimer cu unitatea structurală în două forme stereochimice: endo şi exo, în funcţie de orientarea inelului imidic faţă de poziţia 1 a nucleului antracenic:



Masa moleculară medie numerică a polimerului sintetizat termic, estimată prin spectroscopie în UV considerînd o grupă antracenică finală pentru fiecare macromoleculă este 5 800. Probabil că efectele sterice şi reversibilitatea reacţiei Diels-Alder sînt factori care previn formarea unor polimeri cu masă moleculară înaltă prin această metodă. Dintre toţi monomerii testaţi în cicloadiţie Diels-Alder, (I) prezintă cea mai înaltă reactivitate, deoarece legătura dublă este activată prin dublă substituţie în poziţiile α şi β cu grupe carbonil electronoacceptoare. Deoarece procesul poate avea loc în soluţie chiar la temperatura camerei, un polimer pur cu structură rezultată numai prin participarea legăturii duble nu s-a putut obţine prin mecanism radicalic. De asemenea,



reactivitatea accentuată a acestui monomer constituie un inconvenient pentru reproductivitatea sintezei şi obţinerea unor conversii şi purităţi înalte.

Spectrele de RMN ale polimerilor sintetizaţi termic sau cu acizi Lewis sînt identice, unul dintre ele se prezintă în figura 1. Pentru comparare, se dă şi un spectru al polifenilmaleimidei cu structură normală. Acesta din urmă are numai două semnale atribuite protonilor aromatici şi imidici. De remarcat este că spectrul poli-I este mult mai complex. Astfel, semnalul de la 3,4 p.p.m. evidenţiază protonii imidici, iar semnalele de la 4,7 şi 5,5 p.p.m. sînt datorate celor dihidroantracenici. Semnalul slab care apare în domeniul 7,5—8,5 p.p.m. este atribuit protonilor grupelor antracenice de la capătul lanţului polimer. Apariţia protonilor dihidroantracenici sub forma a două semnale se poate explica prin existenţa în lanţul macromolecular a două unităţi structurale, exo şi endo. Studii pe modele atomice atestă că ambele structuri pot fi realizate numai sub formă de helix cu patru unităţi monomere pe elice. Proiecţiile acestor două structur.

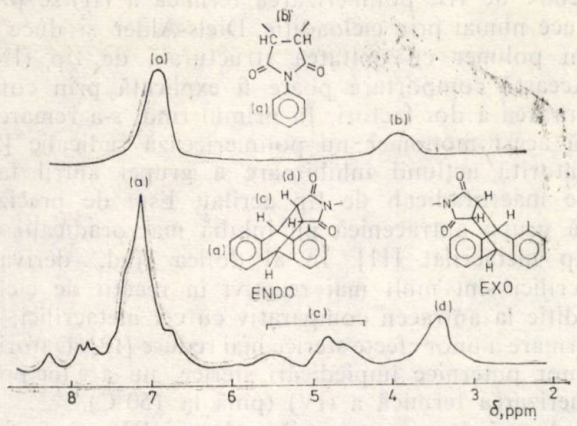


Fig. 1. Spectrele de RMN ($CDCl_3$, 20°C) ale poli(1-antril)-maleimidei şi polifenilmaleimidei.

într-un plan perpendicular pe catena macromoleculară sînt prezentate în figura 2. Diferenţa principală dintre aceste două structuri ipotetice constă în faptul că ambii protoni dihidroantracenici sînt aşezaţi în exteriorul helixului pentru structura endo, în timp ce un proton dihidroantracenic se află în interior la structura exo. Acest proton va absorbi la un cîmp magnetic mai jos decît ceilalţi protoni dihidro din structura exo şi endo, deoarece se află în zona de dezecranare a grupei carbonil. Prin urmare, semnalul de la 5,5 p.p.m· din spectrul polimerului s-a atribuit unui proton dihidroantracenic al structurii exo (protonul din poziţia 9) celălalt proton (din poziţia 10) apare împreună cu cei dihidroantracenici ai formei endo la 4,7 p.p.m. Din raportul integralelor acestor semnale, rezultă că cele două stereostructuri se află în lanţul polimer în cantităţi egale.

Consideraţiile acestea au fost confirmate folosind compuşi model cu structura şi spectrele de RMN prezentate în figura 3. Primul compus (în fig. 3 cel de sus) a fost sintetizat prin cicloadiţia anhidridei maleice la antracen, urmată de reacţia acestuia cu 1-aminoantracen şi, în final, ciclizarea acidului maleamic rezultat. Pentru acest compus, posibilitatea izomeriei exo şi endo nu există şi, aşa cum se remarcă din figură, cei doi protoni dihidroantracenici sînt identici, dînd astfel un singur semnal la 4,9 p.p.m. Cel de-al doilea compus model a fost preparat plecînd de la primul, tot prin cicloadiţia anhidridei maleice la grupa antracenică urmată de cuplare cu 1-aminoantracen şi ciclizare. În acest caz, cicloadiţia poate avea loc atît în poziţia exo cît şi endo, iar această posibilitate se confirmă în spectrul de RMN prin apariţia a două semnale pentru protonii dihidroantracenici. Probabilitatea de formare a celor doi izomeri este identică, conform datelor spectrale.

Polimerizarea termică în masă a monomerului (III) are loc atît prin cicloadiţie Diels-Alder, cît şi prin mecanism radicalic şi duce la un polimer cu unităţi structurale de tip (VII) şi (VIII) (fig. 4).

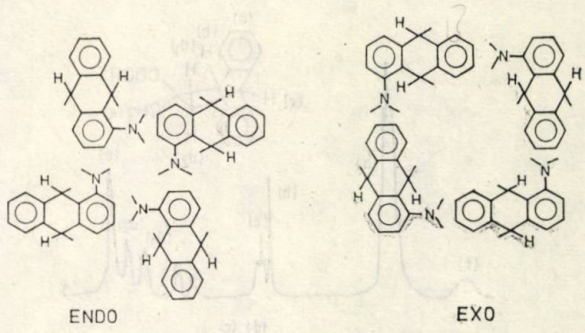


Fig. 2. Proiecţia structurii exo şi endo într-un plan perpendicular pe axa macromoleculei.

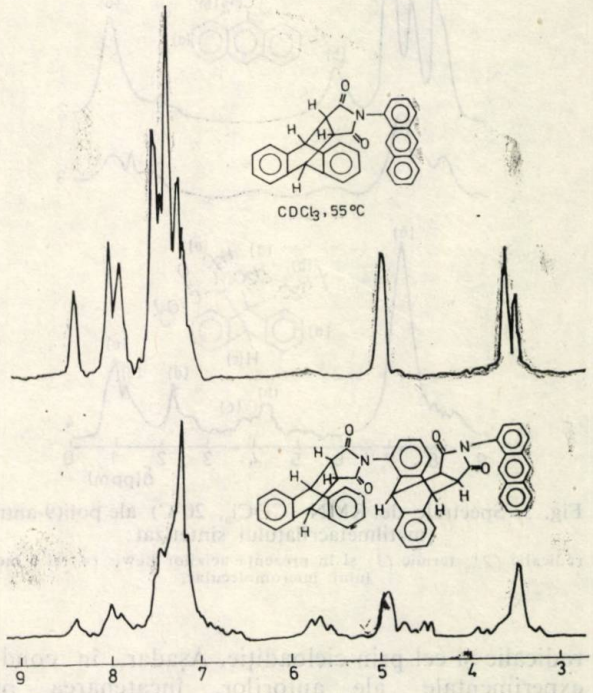


Fig. 3. Spectrele de RMN ale unor compuşi model.

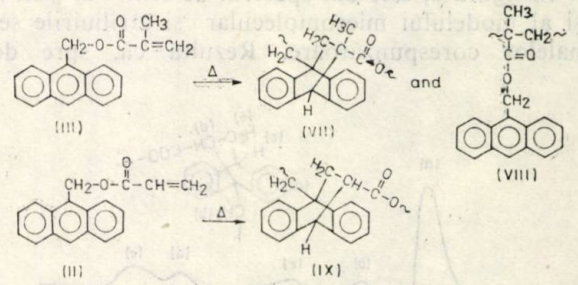


Fig. 4. Structurile obţinute în polimerizarea termică a 9-antrilmetilmetacrilatului şi 9-antrilmetilacrilatului.

În figura 5, sînt reţinute spectrele de RMN ale poli-(III) sintetizat în diferite condiţii experimentale şi al cicloaductului antracen/acid metacrilic, împreună cu atribuirile semnalelor. Asemănarea dintre spectrul polimerului sintetizat în prezenţa acizilor Lewis şi al modelului micromolecular sugerează o structură de tip (VII). Spectrul compusului macromolecular obţinut pe cale termică este intermediar între cel sintetizat prin mecanism

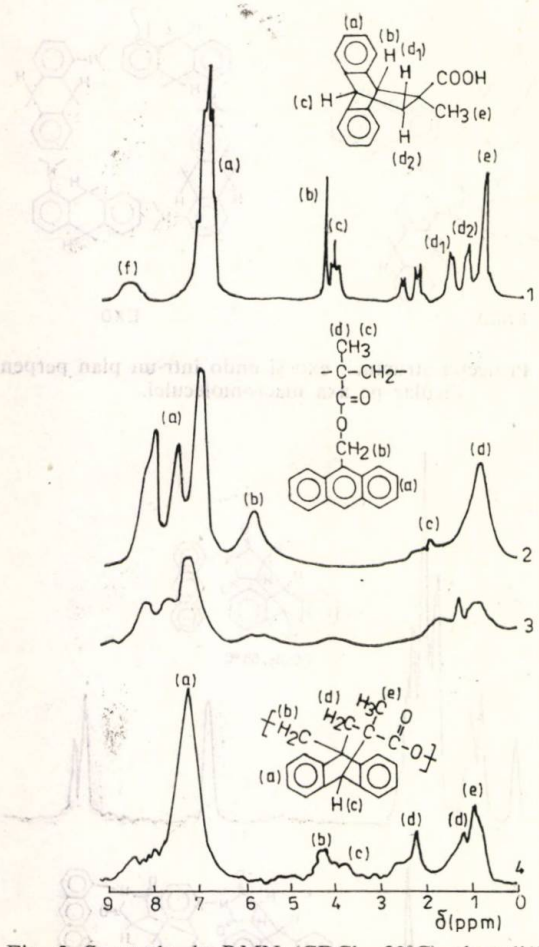


Fig. 5. Spectrele de RMN ($CDCl_3$, 20°C) ale poli(9-antril)-metilmetacrilatului sintetizat:
radicalic *(2)*, termic *(3)* și în prezența acizilor Lewis *(4)* și a modelului micromolecular.

radicalic și cel prin cicloadiție. Așadar, în condiții experimentale ale autorilor, încatenarea prin cicloadiție este însoțită și de o polimerizare numai prin legătura dublă.

În figura 6, este dat spectrul de RMN al poli-(II) și al modelului micromolecular și atribuirile semnalelor corespunzătoare. Rezultă că, spre deosebire de III, polimerizarea termică a (II) se produce numai prin cicloadiție Diels-Alder și duce la un polimer cu unitatea structurală de tip (IX). Această comportare poate fi explicată prin coroborarea a doi factori. În primul rînd, s-a remarcat că acest monomer nu polimerizează radicalic [5], datorită acțiunii inhibitoare a grupei antril față de macroradicali de tip acrilat. Este de precizat că grupa antracenică nu inhibă macroradicalii de tip metacrilat [11]. În al doilea rînd, derivații acrilici sînt mult mai reactivi în reacții de cicloadiție la antracen comparativ cu cei metacrilici, ca urmare a unor efecte sterice mai reduse [12]. Datorită unor puternice împiedicări sterice, nu are loc polimerizarea termică a (IV) (pînă la 150°C).

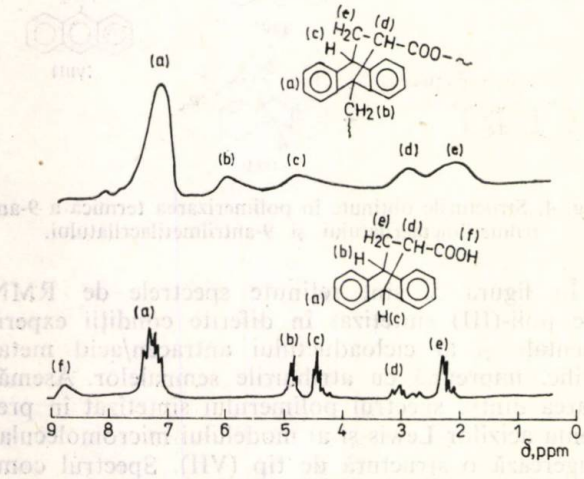
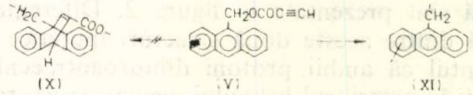


Fig. 6. Spectrul de RMN ($CDCl_3$, 20°C) al poli(9-antril)-metilacrilatului sintetizat termic și al modelului micromolecular (cicloaduct antracen/acid acrilic).

Asemănător monomerilor (I) — (III), ar fi fost de așteptat ca prin polimerizarea lui (V) să se obțină un compus macromolecular cu structura (X):



Produsul sintetizat termic sau în prezența acizilor Lewis posedă aceeași structură. Compararea spectrelor de RMN al polimerului cu a cicloaductului antracen/acid propiolic (model al structurii (X)) (fig. 7) indică însă o reprezentare diferită. Corelînd datele furnizate de spectroscopia în IR, RMN, UV și analiză elementară, s-a propus o structură de forma antrilen metilenică (XI) rezultată printr-un proces de policondensare [13].

Identici sînt, sub acest aspect, și compușii rezultați prin policondensarea derivaților antracenici cu grupe antrilmetilenice (9-antrilmetil clorură, 9-antrilmetilacetat etc) [18].

Analiza termică a monomerului atestă faptul că topirea sa este însoțită de o pierdere în greutate de 10% (în domeniul 108—190°C). Compusul micromolecular eliminat termic, identificat prin metode cromatografice, este acidul propiolic.

Spre deosebire de monomeri (I) — (IV), monomerul (V) posedă un hidrogen acetilenic foarte acid, datorită grupei electronoacceptoare C = O. În masă sau în soluție, la anumite temperaturi,

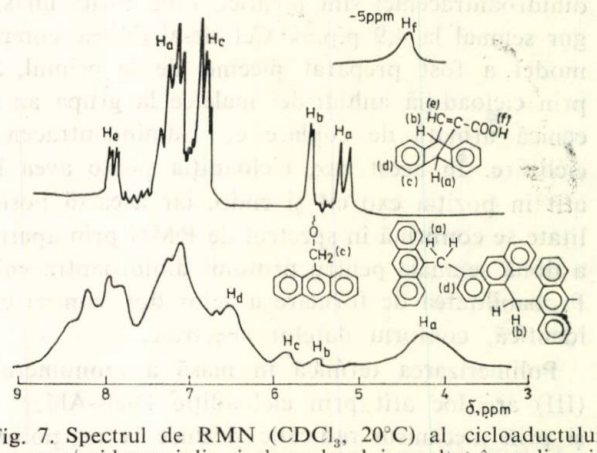


Fig. 7. Spectrul de RMN ($CDCl_3$, 20°C) al cicloaductului antracen/acid propiolic și al produsului rezultat în polimerizarea termică a 9-antrilmetilpropiolatului.

acest proton catalizează formarea ionilor de carbeniu primari de tip 9-antrilmetilen (9-ACH_2^+) stabilizaţi prin rezonanţă cu substituentul aromatic. Aceşti carbocationi foarte activi prin atac electrofil se leagă de grupa antracenică din altă moleculă de monomer, formînd polimeri cu unităţi antrilen metilenice în lanţ. Atacul poate avea loc în diferite poziţii ale substituentului, neselectiv, conducînd la un compus cu structură neregulată.

Concluzii

Polimerizarea termică sau în prezenţa acizilor Lewis a monomerilor antracenici conţinînd legături duble sau triple activate electrofil are loc prin cicloadiţie Diels-Alder şi prezintă unele particularităţi determinate de structura filodienei. Reactivitatea monomerilor studiaţi, în reacţia Diels-Alder, se ordonează în seria: 1-antrilmaleimidă > 9-antrilmetilacrilat > 9-antrilmetilmetacrilat > 9-antrilmetilpropiolat, 9-antrilmetilcrotonat ≃ 0.

Aceeaşi ordine a reactivităţilor se respectă şi pentru reacţia de cicloadiţie la antracen a anhidridei maleice, acidului acrilic, metacrilic, propiolic şi crotonic. În unele cazuri particulare, încatenarea prin cicloadiţie este concurată de reacţii secundare, polimerizare normală sau policondensare.

Bibliografie

1. WASSERMANN, A., „Diels-Alder reactions", Ed. Elsevier, Amsterdam, 1965.
2. MICHEL, R. H., J. Polym. Sci., A, 2, 1964, p. 2533.
3. DUMITRESCU, S., GRIGORAŞ, M. şi SIMIONESCU, C. I., Plaste Kautschuk, nr. 26, 1979, p. 131
4. DUMITRESCU, S., GRIGORAŞ, M. şi SIMIONESCU, C. I., Makromol. Chem., nr. 184, 1983, p. 2033.
5. SIMIONESCU, C. I., GRIGORAŞ, M., şi BĂRBOIU, V., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., nr. 23, 1985, p. 2089
6. DUMITRESCU, S., GRIGORAŞ, M. şi NATANSOHN, A., J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., nr. 17, 1979, p. 553
7. SIMIONESCU, C. I. şi GRIGORAŞ, M., Memoriile secţiilor ştiinţifice, Acad. R.S.R., seria IV, VII, nr. 1, 1984, p. 51.
8. SIMIONESCU, C. I. şi GRIGORAŞ, M., 31st Int. Congr. Pure and Appl. Chem., Sofia, 1987; Invited lecture sec. 8, Sofia 1987, p. 169
9. KRAKOVYAK, M. G., ANUFRIEVA, A. A. şi SKOROKHODOV, S. S., Vysokomol. Soed., A 14, 1972, p. 1127
10. SIMIONESCU, C. I., DUMITRESCU, S., GRIGORAŞ, M. şi PERCEC, V., J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., nr., 17, 1979, p. 287
11. BAGDASARYAN, K. S. şi SINITSYNA, A. A., J. Polym. Sci., nr. 52, 1961, p. 31
12. YAMAMOYO, N. şi TSURUTA, T., Kogyo Kagaku Zasshi, nr. 69, 1951, p. 928; Chem. Abstr. 65: 13476 g
13. SIMIONESCU, C. I. şi GRIGORAŞ, M., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 1988, acceptat spre publicare.

Intrat în redacţie: 8.X.1988

brevete

CREMĂ COSMETICĂ NUTRITIVĂ

Brevet R.S.R. nr. 92576

Invenţia de faţă se referă la o cremă nutritivă cu utilizare la toate tipurile de ten, obţinută dintr-o bază de cremă vitaminizată, colorată şi parfumată şi un extract vegetal din Tiliae flores, Equiseti herba, Cyani flores, Thymi vulgare herba şi Phaseoli fructus sine seminis.

Crema cosmetică nutritivă este constituită din 4—10 părţi extract vegetal obţinut din Flores Tiliae, Herba Equiseti, Flores Cyani, Herba Thymi vulgare şi Fructus Phaseoli sine seminibus în raport de 20—30; 10—20; 10—20; 10—20; 20—40, 2—3 părţi alcool cetilic sau alcooli graşi naturali, 4—5 părţi acid stearic, 8—10 părţi stearat de butil, 1,25—1,50 părţi span 60 4—4 5 părţi tween 60,4—6 părţi lanolină, 1—2 părţi vaselină, 3—5 părţi propilenglicol, 0,40—1,13 părţi din 1—3 vitamine A, E sau F, 0,20 părţi nipagin, 0,30 părţi benzonat de sodiu, 0,001 părţi colorant, 0,50 părţi parfum şi pînă la 100 părţi apă, părţile fiind exprimate în greutate.

Crema, conform invenţiei prezintă următoarele avantaje:

— exercită o acţiune complexă asupra tegumentului, concretizată prin reîmprospătare, întîrzierea formării ridurilor, prin menţinerea elasticităţii şi a frăgezimii pielii;

— valorifică principiile active cu proprietăţi terapeutice remarcabile din plante cu largă răspîndire;

— asigură hrănirea şi catifelarea pielii;

— nu conţine produse toxice ce ar putea irita pielea;

— lărgeşte gama de produse cosmetice.

Dosar nr. 119703
Data înregistrării: 29.07.85
Data publicării: 30.10.87
Int. Cl.[4]: 1761K7/02; A61K35/78
Titular: Întreprinderea de Produse Cosmetice „Farmec", Cluj-Napoca

PROCEDEU DE OBŢINERE A 2,6-DICLORDIFENILAMINEI

Brevet R.S.R. nr. 91933

Invenţia se referă la obţinerea 2,6-diclordifenilaminei, intermediar în sinteza de medicamente ca Diclorfenac sodic (Voltaren).

Procedeul conform invenţiei se desfăşoară prin condensarea brombenzenului cu 2,6-dicloracetanilidă în prezenţa carbonatului de potasiu şi cuprului praf obţinîndu-se acetil-derivatul 2,6-diclordifenilaminei care se izolează şi se hidrolizează. Pentru obţinerea unui randament şi a unei purităţi superioare, acetil-derivatul se extrage cu cloroform sau benzen şi se hidrolizează cu soluţie de NaOH în metanol urmată de distilarea produsului la 2—3 mm Hg.

Procedeul conform invenţiei prezintă următoarele avantaje:

— prin reducerea timpului la reacţia de condensare se evită alterarea unei părţi din 2,6-diclordifenilacetanilida formată şi astfel randamentele în 2,6-diclorfenilamină sînt considerabil mărite;

— se evită folosirea eterului şi acetatului de etil;

— la reacţia de hidroliză se întrebuinţează metanol şi hidroxid de sodiu mai avantajoase din punct de vedere economic;

— purificarea 2,6-diclordifenilaminei se face prin distilarea la vid de 2—3 mm Hg accesibil industriei, în loc de 0,01 mm Hg indicat de literatură.

Dosar nr. 118745
Data înregistrării: 15.05.85
Data publicării: 30.07.87.
Int. Cl.[4]: Co7C87/54
Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice-Farmaceutice, Centrul Cluj-Napoca.
Titular: Întreprinderea de Medicamente, „Terapia", Cluj-Napoca.

ALEXANDRU T. BALABAN

Modelarea structurilor chimice prin grafuri și a acestora prin indici topologici

C.Z. 541.6

După o scurtă trecere în revistă a teoriei structurii chimice care modelează substanțele prin formulele lor, se arată că formulele constei tuționale ale compușilor organici corespund grafurilor sau multigrafurilor. Se definesc cîțiva invarianți simpli ai grafurilor ; se arată cum se poate să se mărească setul de astfel de invarianți printr-o nouă metodă. Pe baza invarianților grafului, sînt prezentate cîteva operații pentru a obține valorile numerice asociate fiecărui graf, deci fiecărei structuri chimice. Aceste valori (indici topologici) sînt utile în corelări cu proprietățile fizice, chimice sau biologice ale substanțelor.

After a brief review of the chemical structure theory which models substances by their formulas, one shows that constitutional formulae of organic compounds correspond to graphs or multigraphs. A few simple graph invariants are defined ; it is shown how one may enlarge the set of such invariants by means of a new method. On the basis of graph invariants, several operations are presented for obtaining global numerical values associated to each graph, i.e. to each chemical structure. These values (topological indices) are useful for correlations with physical, chemical, or biological properties of substances.

После краткого обзора по теории химической структуры, согласно которой вещества моделируются при помощи их формул, показано, что структурные формулы органических соединений соответствуют графам или мультиграфам. Даются определения нескольких простых инвариантов графов; показано, как при помощи нового метода можно расширить сет подобных инвариантов. На основе инвариантов графов представлено несколько операций для получения глобальных численных значений, сочетающихся с каждым графом, т.е. с каждой химической структурой. Эти значения (топологические показатели) полезны для корреляции с физическими, химическими или биологическими свойствами веществ.

Evoluția teoriei structurii chimice

Pînă la descoperirea teoriei structurii chimice, chimia era o știință a clasificării, ca botanica, zoologia ori geologia, așa cum o dovedește tratatul de chimie în trei volume al lui Gmelin, apărut în 1816—1819, în care chimia se scria fără formule, iar substanțele organice erau clasificate și denumite după plantele ori produsele animale în care-și aveau originea și proveniența (încă nu se sintetizase nici un produs organic).

Deși noțiunile și simbolurile atomilor fuseseră argumentate și general admise după Dalton, nu se înțelegea încă noțiunea de moleculă. Cu toate că Avogadro își formulase clar ideile ce permiteau stabilirea maselor moleculare ale gazelor, aceste idei au rămas ignorate pînă în 1860, cînd (la primul congres internațional de chimie organizat de Kekulé la Karlsruhe) au fost reluate de Cannizzaro. Cu această ocazie, s-a făcut prima dată diferența dintre formulele brute (empirice) ale compușilor ionici, care nu exprimă decît rapoarte între numere de atomi, și formulele moleculare ale compușilor cu legături covalente, care exprimă numerele absolute de atomi conținuți în molecule. Chimia anorganică a făcut progrese rapide, fiindcă legăturile chimice ionice erau mai simple conceptual, iar descoperirea sistemului periodic de către Mendeleev a pus ordine în sistemul elementelor chimice.

Chimia organică, centrată în jurul carbonului (unicul element cu valență mai mare decît doi, care poate forma lanțuri stabile homoatomice oricare ar fi lungimea lor), rămînea guvernată de legi și principii obscure pe care le-au risipit la finele secolului trecut descoperirea teoriei structurii, a stereochimiei și a formulelor benzenului și a altor substanțe din clasa compușilor aromatici.

Teoria structurii chimice a devenit necesară după ce Liebig, Wöhler și Berzelius au descoperit între anii 1830—1840 fenomenul de izomerie; sînt *izomere* substanțele care au molecule compuse din aceiași atomi, dar legați în mod diferit unii de

Prof. dr. ing. ALEXANDRU T. BALABAN, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

ceilalți. În perioada 1840—1860, Kekulé a fundamentat tetravalența carbonului, Couper și Crum Brown au introdus modul actual de scriere a formulelor cu linii care simbolizează legături covalente, iar Butlerov a demonstrat justețea teoriei structurii, preparînd alcool butilic terțiar prevăzut pe baza acestei teorii.

După ce, cu ajutorul teoriei structurii, au fost înțelese formulele compușilor organici saturați și nesaturați, rămînea un mare și misterios domeniu al benzenului și derivaților săi carbo- sau heterociclici, așa-numiții compuși cu caracter aromatic. Prin Kekulé, Erlenmayer și Bamberger, în secolul trecut, și prin Hückel, Robinson și Dewar, în secolul nostru, s-au putut da explicații satisfăcătoare și pentru formulele și reacțiile substanțelor aromatice.

Pînă în prezent (1988), s-au catalogat aproximativ 8 milioane de substanțe chimice; din acestea, peste 95% conțin carbon și hidrogen, deci sînt organice (o mică parte din ele sînt elemento-organice ori organometalice). La rîndul lor, peste 60% din substanțele organice cunoscute au grupe cu caracter aromatic.

Le Bel și van't Hoff au completat viziunea topologică asupra formulelor chimice cu una geometrică, explicînd stereoizomeria, iar Werner a extins aceste concepte la complecși organometalici. Acordarea premiilor Nobel lui van't Hoff (1900) și Werner (1913) a recunoscut corectitudinea teoriei structurii chimice, care fusese întîmpinată la vremea ei cu neîncredere și ironie. Cercetările și conceptele noi au continuat, însă, cum dovedesc premiile Nobel acordate pentru probleme de structură și stereochimie lui Barton (1969) și Prelog (1975).

Modelarea structurii chimice ce se ascunde îndărătul formulelor pe care le folosesc chimiștii și îndeosebi chimiștii organicieni are la bază principii foarte simple. Într-o primă aproximație topologică, contează doar constituția, adică relațiile de vecinătate (contiguitate, adiacență) între atomi, guvernate de dihotomia legați/nelegați direct; atomii legați pot avea între ei o legătură simplă, dublă sau triplă. Într-o aproximație mai avansată (care nu se va studia în acest articol) este luată în considerare și stereochimia, adică geometria moleculei, în care contează atît distanțele geometrice dintre atomii nelegați direct din cadrul unei molecule, cît și configurația tridimensională.

Formulele chimice organice sînt, de fapt, modele matematice, adică niște grafuri în care punctele reprezintă atomii, iar liniile — legăturile covalente. Cînd pot exista legături multiple între atomi, este vorba de *multigrafuri*. Pentru simplificarea reprezentărilor, ținînd seama de postulatul lui Kekulé al tetravalenței constante a atomilor de carbon, se renunță la a mai figura hidrogenii, astfel că liniile grafului unesc doar atomii diferiți de hidrogen (în hidrocarburi, fiecare punct al grafului simbolizează, deci, un atom de carbon).

Este ușor de vizualizat și de demonstrat că, în conformitate cu prevederile teoriei structurii chimice, va exista cîte un singur izomer pentru hidrocarburile aciclice saturate cu 2 și 3 atomi de carbon, dar hidrocarbura cu 4 carboni va avea doi izomeri: normal-butanul cu lanț neramificat și izobutanul cu lanț ramificat. În mod analog, vor exista două substanțe cu formula moleculară C_2H_6O, și anume, alcoolul etilic și dimetileterul; vor exista, de asemenea, patru alcooli ori derivați monocloruați cu formula C_4H_9X (X = OH sau Cl), etc.

Teoria grafurilor

Primele încercări de a găsi formule algebrice pentru enumerarea algoritmică a hidrocarburilor saturate și derivaților lor monosubstituiți se datorează matematicianului englez Cayley și lui Sylvester, matematician american care a introdus termenul de graf. Astfel, chimia organică a contribuit, grație lui Cayley și Sylvester, la crearea acelei ramuri a topologiei și combinatoricei, care este cunoscută sub numele de teoria grafurilor [1]; ea își mai trage alte rădăcini din cercetările lui Euler asupra topologiei și ale lui Kirchhoff asupra rețelelor electrice.

Un *graf* constă din puncte (vîrfuri) și linii (muchii); geometria sa este irelevantă. Grafurile aciclice se mai numesc *arbori*. Numărul n (sau N) al punctelor unui graf se numește *ordinul* său. În această lucrare se va discuta doar de *grafuri conexe*, în care există drumuri compuse din linii ce leagă orice pereche de puncte. Numărul liniilor care se întîlnesc într-un punct i se numește gradul v_i al acelui punct. *Distanța topologică* dintre două puncte i și j este numărul liniilor ce trebuie străbătute pe drumul cel mai scurt dintre ele; două puncte adiacente se află la distanța 1.

Într-o memorie de calculator, grafurile sînt stocate sub forma adiacențelor, adică a legăturilor dintre puncte; în acest scop, punctele se numerotează arbitrar cu numerele naturale $1,2,\ldots,n$. O formă de specificare a legăturilor este prin matricea de adiacență A: aceasta este o tabelă patrată de dimensiuni $n \times n$ cuprinzînd elemente a_{ij} care sînt nule pentru vîrfuri i și j neadiacente și care au valoarea 1 pentru i și j adiacente. O altă matrice de aceleași dimensiuni este matricea D a distanțelor, ale cărei elemente d_{ij} sînt distanțele topologice între vîrfurile i și j.

Ambele matrici A și D sînt simetrice în raport cu diagonala principală $a_{ii} = d_{ii} = 0$ a elementelor de la stînga sus la dreapta jos. Însumarea elementelor liniei ori coloanei i din matricea A dă gradul v_i al punctului i. Analog, suma liniei sau coloanei i din D dă un alt invariant al grafului, *suma distanțelor* (s_i) ale punctului i la toate celelalte puncte ale grafului:

$$v_i = \sum_i a_{ij}; \qquad s_i = \sum_i d_{ij}$$

Punctele care sînt chimic ori topologic echivalente au valori egale pentru asemenea invarianţi locali ca v_i ori s_i, independent de cum a fost numerotarea arbitrară. Grafurile ce nu conţin puncte echivalente sînt denumite *grafuri identitate* (în particular, pentru grafurile aciclice, *arbori identitate*) fiindcă n-au nici o operaţie de simetrie în afara operaţiei banale de identitate, care constă în a lăsa lucrurile aşa cum sînt. Se vor ilustra invarianţii locali ai grafurilor cu ajutorul celor trei pentani izomeri şi al arborilor identitate. Cel mai mic arbore identitate are ordinul 7. Există un arbore identitate cu 8 puncte, trei cu 9 puncte, şase cu 10 puncte etc. (fig. 1).

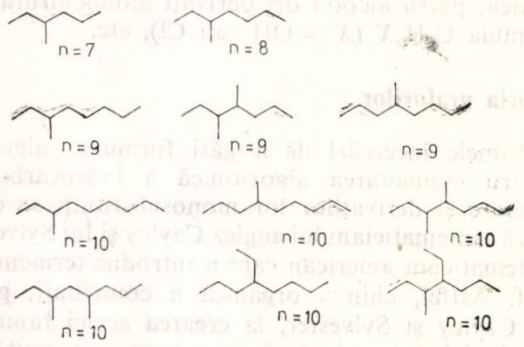


Fig. 1. Arborii identitate cu $n = 7$, 8, 9 şi 10 puncte.

Invarianţi locali ai grafurilor

Figura 2 prezintă gradele şi sumele distanţelor pentru cei trei izomeri ai pentanului C_5H_{12}.

Alţi invarianţi ai arborilor sînt *excentricitatea ei* (definită ca distanţa maximă dintre punctul i şi orice alt punct al grafului) şi *ponderea* p_i (definită ca numărul maxim de linii al oricărei ramuri avînd originea în punctul i). Ponderile şi sumele distanţelor au, la arbori, variaţii oarecum paralele: aceleaşi puncte au valori minime pentru ambele, dar creşterile sînt mai spectaculoase şi mai diferite pentru sumele distanţelor decît pentru ponderi la vîrfurile marginale ale arborilor. Spre deosebire de gradele vîrfurilor excentricităţile şi ponderile lor nu sînt limitate numeric; valorile extreme ale excentricităţilor depind, în mod simplu, de numărul de puncte al celei mai lungi catene neramificate.

S-a demonstrat că orice arbore are un *centru* constînd dintr-un punct ori o pereche de puncte adiacente avînd excentricitate minimă. În mod analog, orice arbore are un *centroid*, cu pondere (ori suma distanţelor) minimă, format, de asemenea, dintr-un punct ori o pereche de puncte adiacente.

Figura 3 exemplifică noţiunile de centru şi centroid al arborilor, arătînd că ele pot să coincidă sau să nu coincidă.

Pe lîngă invarianţii menţionaţi, care sînt în număr redus şi au un domeniu de variaţie foarte limitat la numere întregi mici (în special gradul vîrfurilor, v_i, care în grafurile moleculare ale compuşilor organici nu depăşeşte 4), recent, s-au propus [2] numeroşi noi invarianţi, plecînd de la ideea de a trans-

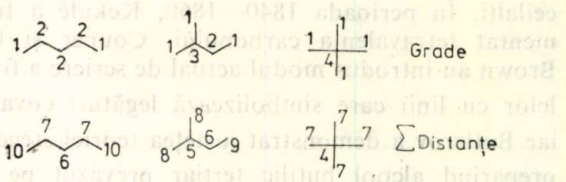


Fig. 2. Grafurile izomerilor pentanului cu indicaţia gradelor şi sumelor distanţelor.

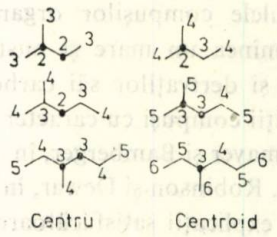


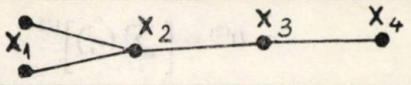
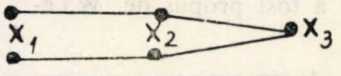
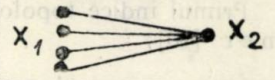
Fig. 3. Centrul şi centroidul unor arbori cu 5, 6 şi 7 puncte; invarianţii punctelor din coloana centru sînt excentricităţi, iar cei din coloana centroid sînt ponderi.

forma matricile M (fie A, fie D) într-un sistem de n ecuaţii liniare prin înmulţirea fiecărui element al matricii cu o variabilă x_i; atît coeficienţii X_i ai diagonalei principale, cît şi termenii constanţi Y_i cu care se egalează fiecare linie ce însumează o ecuaţie liniară, pot fi aleşi în diferite moduri: topologic (X_i şi/sau Y_i pot fi gradul v_i sau suma distanţelor s_i pentru vîrful i, ordinul N al grafului ori N^2, sau o constantă arbitrară) ori chimic (numărul atomic Z_i al atomului simbolizat de vîrful i, etc.). Prin rezolvarea sistemului de ecuaţii liniare, rezultă pentru fiecare vîrf un invariant local depinzînd de cei trei factori M, X şi Y, cum se vede din tabelul 1.

Se constată din tabel că valorile invarianţilor de tip MXY pot creşte de la periferie către centrul arborilor (partea superioară a tabelului) sau pot scădea (partea inferioară a aceluiaşi tabel) şi că invarianţii pot fi pozitivi sau negativi. Acestea au fost comparaţii intramoleculare. Se mai constată că în seriile DS1—DSN—DSZ şi AN1—ANN—ANZ, deşi valorile absolute ale invarianţilor diferă, valorile lor relative sînt foarte asemănătoare: dacă termenul liber în sistemele de ecuaţii este 1, $N = 5$, sau $Z = 6$, se obţin pentru rapoartele inter- şi intramoleculare ale invarianţilor grafurilor valori practic egale în fiecare serie. Comparaţiile intermoleculare pentru pentanii izomeri arată că atît pentru invarianţii din partea de sus cît şi pentru cei din partea de jos a tabelului, raportul dintre invarianţii punctelor marginale ale normal-pentanului cu lanţ neramificat şi pentanilor cu lanţ ramificat poate fi inferior ori superior lui 1. Există, deci, o mare varietate de invarianţi cu diferite proprietăţi şi moduri de variaţie ce pot fi folosiţi cum se arată în continuare.

Tabelul 1

NOI INVARIANȚI DE TIP *MXY* AI GRAFURILOR PENTRU CEI TREI IZOMERI AI PENTANULUI

Triada *MXY*									
ASV	0.0587	0.5304	0.2307	0.0855	0.0761	0.2386	0.2538	0.0000	1.0000
DSV	0.0096	0.5673	0.2404	−0.0481	−0.0270	0.2027	0.2838	0.0000	1.0000
DSI	0.0565	0.1454	0.0998	0.0301	0.0304	0.0845	0.1182	0.0625	0.1875
DSN	0.2825	0.7272	0.4988	0.1502	0.1520	0.4223	0.5912	0.3125	0.9375
DSZ	0.3389	0.8726	0.5986	0.1803	0.1824	0.5068	0.7095	0.3750	1.1250
DN^2N	0.1508	0.1699	0.1633	0.1437	0.1392	0.1585	0.1651	0.1556	0.1751
DN^2Z	0.1810	0.2039	0.1960	0.1724	0.1670	0.1901	0.1981	0.1868	0.2101
AZS	1.2860	0.2842	0.7227	1.3796	1.5353	0.7979	0.7374	1.1875	−0.1250
DN^2S	0.2459	0.1505	0.1834	0.2816	0.3041	0.2077	0.1747	0.2218	0.1245
ANS	1.5579	0.2106	0.8311	1.6338	1.8273	0.8636	0.8546	1.4762	−0.3810
AZN	0.7539	0.4766	0.6326	0.7279	0.7323	0.6061	0.6313	0.7813	0.3125
ANZ	1.0816	0.5920	0.8767	1.0247	1.0364	0.8182	0.8727	1.1429	0.2857
ANI	0.1803	0.0987	0.1461	0.1708	0.1727	0.1364	0.1455	0.1905	0.0476
ANN	0.9013	0.4934	0.7386	0.8539	0.8636	0.6818	0.7273	0.9524	0.2381
AZV	0.0953	0.4281	0.2409	0.1265	0.1212	0.2727	0.2424	0.0625	0.6250
ANV	0.0987	0.5066	0.2695	0.1461	0.1364	0.3182	0.2727	0.0476	0.7619

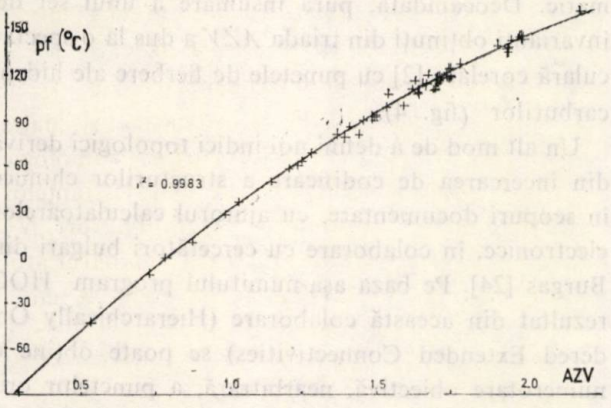


Fig. 4. Corelare între indicele topologic AZV și punctele de fierbere ale alcanilor cu 2—8 atomi de carbon, la presiune normală

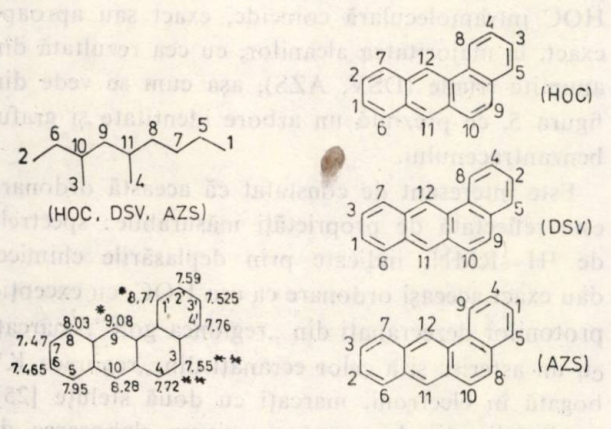


Fig. 5. Ordonarea vîrfurilor unui arbore identitate cu zece puncte și grafului benzantracenului prin algoritmul HOC, prin triada DVS (ordinea crescîndă) și triada AZS (ordinea descrescătoare).

Indici topologici

Dat fiind că proprietățile fizice, chimice sau biologice ale diferitelor substanțe se exprimă prin valori numerice (adică variază în mod continuu, supunîndu-se unor relații de ordonare), în timp ce structurile chimice sînt entități discrete, s-au căutat modalități de a modela structurile chimice pentru a le putea ordona și, eventual, a le putea traduce în numere. Ideală ar fi o bijecție univocă între structuri și indici numerici, dar acest ideal încă nu a fost atins. S-au propus diferite moduri de a traduce structuri în numere (chiar fără a putea efectua și operația inversă de regăsire a structurii din numere). Aceste numere sînt denumite *indici topologici*. Mai multe structuri chimice diferite pot să corespundă aceluiași indice topologic, caz în care se spune că valorile acestui indice sînt *degenerate*.

Proprietățile cele mai interesante care prezintă corelări certe cu structura sînt proprietăți termodinamice (puncte de fierbere în condiții normale de presiune, călduri de ardere, entalpii de formare din elemente etc.), proprietăți fizico-chimice (solubilități, coeficienți de repartiție între doi solvenți, de exemplu apă și *n*-octanol, timpi de retenție cromatografici, cifra octanică) și numeroase activități biologice, prea variate pentru a fi enumerate aici. Proiectarea noilor medicamente cere explorarea sistematică de substanțe cu structuri chimice înrudite; ținînd seama de costul ridicat al sintezelor chimice și mai ales al testărilor pe animale și în clinici, se caută metode matematice pentru a reduce numărul substanțelor de testat. Metoda indicilor topologici s-a dovedit a fi utilă și în acest scop. Statisticile firmelor farmaceutice arată că, dintre cîteva mii de substanțe testate, doar una atinge stadiul de medicament lansat pe piață, pentru o durată care rareori depășește 15—20 de ani. Nu este de mirare, deci, că cercetările pentru lansarea unui singur medicament costă zeci de milioane de dolari și că orice metodă matematică ce contribuie la reducerea acestei sume este binevenită.

A apărut, recent, o serie de referate de ansamblu şi cărţi despre indici topologici [3—9].

Primul indice topologic a fost propus de W i e n e r [10]:

$$w = \frac{1}{2} \sum_i s_i = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j d_{ij}$$

Deşi este util pentru corelări cu punctul de fierbere al hidrocarburilor, acest indice prezintă o apreciabilă degenerare. Şi mai degenerat este indicele propus de grupul de la Zagreb (T r i n a j s t i c, G u t m a n şi colaboratorii lor) [11]:

$$M = \sum_i v_i^2$$

De o mare popularitate s-au bucurat indicii Z (Hosoya) şi χ (Randic): indicele Hosoya [12] este: $Z = \sum_{k=0}^{N/2} p(G, k)$, unde $p(G, k)$ este numărul de moduri în care se pot alege k linii ale grafului G astfel ca nici una să nu fie vecină (adiacentă) cu alta; prin definiţie $p(G,0) = 1$ iar $p(G,1)$ este numărul de linii din graful G. Arborii au o relaţie interesantă între Z şi coeficienţii polinomului caracteristic obţinut prin înlocuirea diagonalei principale din matricea de adiacenţă A cu x şi rezolvarea matricii ca un determinant: Z este suma valorilor absolute ale acestor coeficienţi.

Indicele Randic [13] este suma pentru toate cele q linii ij ale grafului a produsului gradelor extremităţilor la puterea —1/2:

$$\chi = \sum_{\text{linii } ij=1}^{q} (v_i v_j)^{-1/2}$$

Acest indice, denumit conectivitate moleculară, prezintă o excelentă corelare cu numeroase proprietăţi fizico-chimice şi biochimice. El poate fi adaptat şi pentru structuri conţinînd heteroatomi (alţi atomi decît carbon) sau legături multiple, iar pentru a i se reduce degenerarea, poate fi expandat pentru drumuri mai lungi în graf decît cele de o singură linie [4].

Alte două căi de a reduce degenerarea indicilor topologici, studiate de B o n c h e v şi T r i n a j s t i c [14], constau în:

— folosirea teoriei informaţiei asupra secvenţelor de numere, de exemplu informaţia asupra distanţelor I_D^W, exprimată ca sume ponderate de logaritmi binari pentru distanţe;

— folosirea asocierii prin însumare a mai multor indici topologici diferiţi.

Autorul acestui articol a început prin a propune noi indici topologici bazaţi pe ideea de centru al grafului, în particular pentru indicele centric al alcanilor [15], care corelează excelent cu cifrele octanice [16]; indicele centric şi generalizarea lui ulterioară [17] au, însă, degenerări apreciabile.

Mai puţin degenerată este distanţa medie patratică în arbori [18]:

$$D^{(2)} = \left[\sum_i (s_i^2) \right]^{1/2}$$

Cel mai bun indice propus pe baza invarianţilor clasici îl constituie indicele J definit ca [19]:

$$J = \frac{q}{q - n + 2} \sum_{\text{linii } ij} (s_i s_j)^{-1/2}$$

Acest indice prezintă o degenerare extrem de redusă (la alcani, începînd cu $C_{12}H_{26}$ [20]), o bună corelare cu noţiunea de ramificare fundamentată matematic şi o capacitate corelaţională satisfăcătoare [21]. Interesant este faptul că J ordonează alcanii foarte asemănător cu ordonarea intermoleculară a lui B e r t z [21] şi că pentru un n-alcan infinit de lung, J tinde către $\pi = 3{,}14159$ [23].

Prin introducerea noilor invarianţi definiţi de triada (M, X, Y), se creează premisele pentru noi indici topologici ce urmează să fie exploraţi sistematic. Deocamdată, pura însumare a unui set de invarianţi obţinuţi din triada AZV a dus la o spectaculară corelare [2] cu punctele de fierbere ale hidrocarburilor (fig. 4).

Un alt mod de a defini noi indici topologici derivă din încercarea de codificare a structurilor chimice în scopuri documentare, cu ajutorul calculatoarelor electronice, în colaborare cu cercetători bulgari din Burgas [24]. Pe baza aşa-numitului program HOC rezultat din această colaborare (Hierarchically Ordered Extended Connectivities) se poate obţine o numerotare obiectivă, nearbitrară, a punctelor oricărui graf, prin comparaţie intramoleculară. Această numerotare constituie, totodată, o ordonare a punctelor grafului. Este interesant că ordonarea HOC intramoleculară coincide, exact sau aproape exact, la majoritatea alcanilor, cu cea rezultată din anumite triade (DSV, AZS), aşa cum se vede din figura 5, ce prezintă un arbore identitate şi graful benzantracenului.

Este interesant de constatat că această ordonare este reflectată de proprietăţi măsurabile: spectrele de ^{1}H—RMN, indicate prin deplasările chimice, dau exact aceeaşi ordonare ca cea HOC, cu excepţia protonilor dezecranaţi din „regiunea golf", marcaţi cu un asterisc şi a celor ecranaţi din „regiunea K" bogată în electroni, marcaţi cu două steluţe [25].

Alte direcţii de cercetare privesc elaborarea de programe de calcul privind indicele topologic J [26], idei privind includerea naturii chimice a atomilor modelînd heteroatomii prin proprietăţi cu caracter periodic, cum sînt electronegativitatea sau raza covalentă [27], ori neperiodic (numărul atomic Z) [28], precum şi alte tipuri de indici topologici [29, 30].

Bibliografie

1. BALABAN, A. T. (ed.) ,,Chemical Applications of Graph Theory'', Academic Press, London, 1976, BALABAN, A. T., J. Chem. Inf. Comput. Sci., **25**, 1985, p. 334.
2. FILIP, P., BALABAN, T. S., şi BALABAN, A. T., J. Math. Chem., **1**, 1987, p. 61.
3. BALABAN, A. T., CHIRIAC, A., MOŢOC, I. şi SIMON, Z., ,,Steric Fit in Quantitative Structure-Activity Relations'', Lecture Notes in Chemistry, nr. 15, Springer, Berlin, 1980.
4. KIER, L. B. şi HALL, L. H., ,,Molecular Connectivity in Chemistry and Drug Research'', Academic Press, New York, 1976.
5. BONCHEV, D., ,,Theoretic Information Indices for Molecular Structures'', Wiley-Research Studies, Chichester, 1983.
6. TRINAJSTIĆ, N., ,,Chemical Graph Theory'', CRC Press, Boca Raton, 1984.
7. BALABAN, A. T., MOŢOC, I., BONCHEV, D. şi MEKENYAN, O., Topics in Current Chemistry, **114**, 1983, 21, Springer, Berlin.
8. ROUVRAY D. H., Scientific American, Sept. 1986, **255**, nr. 3, p. 36: ROUVRAY, D. H. şi BALABAN, A. T., în ,,Applications of Graph Theory ''(Ed. WILSON, R. J. şi BEINEKE, L. W.), Academic Press, London 1979, p. 117.
9. SABLIĆ, A. şi TRINAJSTIĆ, N. Acta Pharm. Jugosl., **31**, 1981, p. 189.
10. WIENER, H., J. Amer. Chem. Soc., **69**, 1946, p. 17, 2636; J. Chem. Phys., **15**, 1947, p. 766.
11. GUTMAN, I., RUSCIĆ, M., TRINAJSTIĆ, N. şi WILCOX, C. F. Jr., J. Chem. Phys., **62**, 1975, p. 339.
12. HOSOYA, H. Bull. Chem. Soc. Japan, **44**, 1971, p. 2332.
13. RANDIĆ, M., J. Amer. Chem. Soc., **97**, 1975, p. 6609.
14. BONCHEV, D. şi TRINAJSTIĆ, N., J. Chem. Phys., **67**, 1977, p. 4517.
15. BALABAN, A. T., Theor. Chim Acta., **53**, 1979, p. 355.
16. BALABAN, A. T. şi MOŢOC, I., Math. Chem., **5**, 1979, p. 197.
17. BONCHEV, D., BALABAN, A. T. şi RANDIĆ, M., Internat. J. Quantum Chem., **19**, 1981, p. 61.
18. BALABAN, A. T., Pure Appl. Chem., **55**, 1983, p. 199.
19. BALABAN, A. T., Chem. Phys. Lett., **89**, 1982, p. 399.
20. BALABAN, A. T. şi QUINTAS, L. V., Math. Chem., **14**, 1983, p. 213.
21. RAZINGER, M. CHRÉTIEN, J. R. şi DUBOIS, J. E., J. Chem. Inf. Comput Sci., **25**, 1985, p. 23.
22. BERTZ, S. H., Discrete Appl. Math., **19**, 1988, p. 65.
23. BALABAN, A. T., IONESCU-PALLAS, N. şi BALABAN, T. S., Math. Chem., **17**, 1985, p. 121.
24. MEKENYAN, O., BONCHEV, D. şi BALABAN, A. T., J. Comput. Chem., **5**, 1984, p. 629.
25. MEKENYAN, O., BALABAN, A. T. şi BONCHEV, D., J. Magn. Reson., **63**, 1985, p. 1.
26. BALABAN, A. T. şi FILIP, P., Math. Chem., **16**, 1984, p. 163.
27. BALABAN, A. T., Math. Chem., **21**, 1986, p. 115.
28. BARISZ, M., JASHARY, G., LALL, R.S., SRIVASTAVA, V. K. şi TRINAJSTIC, N., în ,,Chemical Applications of Topology and Graph Theory'', (Ed. King, R.B.), Elsevier, Amsterdam, 1983, p. 222.
29. BALABAN, A. T., J. Molec. Struct. (Theochem), **165**, 1988, p. 243.
30. BALABAN, A. T., în ,,Graph Theory and Topology in Chemistry'' (Ed. KING, R.B. şi ROUVRAY, D. H.), Elsevier, Amsterdam, 1987, p. 159.

Intrat în redacţie: 26.X. 1988

A. PAROTĂ ŞI D. VASILE: **Probleme de chimie aplicată**, vol. 1 şi 2. Ed. Tehnică, Bucureşti, 1988, 363 şi 515 pag.

Dezvoltarea impetuoasă a chimiei pure şi aplicate, pe plan mondial şi în ţara noastră, ridică noi probleme în studierea şi aprofundarea acestor discipline. Cei care îşi însuşesc aceste discipline sau cei care lucrează nemijlocit în laboratoare sau producţie sînt confruntaţi cu noi probleme, cu noi cerinţe cărora trebuie să le facă faţă, să le rezolve operativ. Pentru a veni în ajutorul acestora, pentru a răspunde acestor deziderate autoarele le-au dedicat lucrarea ,,Probleme de chimie aplicată'', editată în două volume, care cuprinde circa 1 000 de probleme de chimie pură şi aplicată. Practic, problemele acoperă, într-o succesiune logică, dialectică, pornind de la simplu la complex, o gamă amplă de aspecte generale şi particulare ale aplicării chimiei în majoritatea domeniilor de activitate ale industriei chimice şi în unele sectoare înrudite.

Întreaga lucrare, în două volume, este structurată în cinci capitole. Primul volum cuprinde două capitole. Cel dintîi capitol, mai scurt, reprezintă o introducere în metodica de studiere a rezolvării problemelor de chimie. Sînt reamintite legile generale din chimie şi noţiunile necesare pentru calculul stoichiometric, algoritmul rezolvării problemelor de chimie aplicată şi generalizarea ca metodă de rezolvare a problemelor de chimie aplicată. Toate aceste date sînt utile pentru a contribui la recapitularea cunoştinţelor de bază din chimie absolut necesare rezolvării problemelor propuse în capitolele următoare. În cel de-al doilea capitol, se abordează într-o manieră originală tipurile de probleme de chimie, care implică punerea în contact sau reacţiile unor substanţe chimice aflate în diverse stări de agregare. Sînt prezentate probleme referitoare la substanţele solide, gazoase şi lichide şi, în continuare, probleme în care substanţele sînt sub forma a două stări de agregare, solide şi lichide, solide şi gazoase, lichide şi gazoase,

Cel de-al doilea volum cuprinde ultimele trei capitole şi abordează domenii mai complexe ale chimiei, ceea ce solicită din partea cititorului un bagaj mai bogat de cunoştinţe teoretice şi tehnologice, care să-i permită abordarea şi rezolvarea unor probleme cu grad mai mare de dificultate. Astfel, cel de-al treilea capitol se ocupă de unele aspecte mai generale cu privire la structura chimică şi mecanismele de reacţie. Se fac referiri la metodele de determinare a formulei brute şi moleculare a compuşilor organici, la izomeria compuşilor organici, la tipurile de reacţii în chimia organică şi deducerea structurii compuşilor organici pe baza reacţiilor lor.

În cel de-al patrulea capitol, se dau diverse scheme de reacţii cu aplicaţii diverse în tehnologia chimică. S-a ţinut seama de noţiunile teoretice învăţate pentru a se putea trece la aplicarea lor în procesele tehnologice, considerîndu-se că totalitatea reacţiilor chimice care participă la sinteza unui produs plecînd de la materiile prime de bază formează o schemă de reacţii.

Cel de-al cincilea capitol conţine probleme recapitulative. În prima parte, sînt enunţate probleme din ultimele trei capitole, dar cu un grad sporit de dificultate şi complexitate, care sînt însoţite de răspunsuri şi indicaţii suplimentare de rezolvare. Ultima parte a acestui capitol o constituie problemele date spre rezolvare la unele examene de admitere în învăţămîntul superior şi olimpiadele naţionale şi internaţionale de chimie cît şi din probleme diverse cu un grad mare de dificultate.

La sfîrşitul volumului doi, se indică bibliografia care a stat la alcătuirea întregii lucrări şi unele anexe sub formă de tabele.

Lucrarea ,,Probleme de chimie aplicată'', spre deosebire de alte lucrări, de acelaşi gen, apărute anterior, prin structura şi problematica originală, de asimilare şi fixare a cunoştinţelor de chimie prin intermediul rezolvării problemelor de chimie cu caracter aplicativ, de la simplu la complex, de la general la particular urmăreşte, în elaborarea problemelor, să pună un accent deosebit pe interdependenţa dialectică, organică, dintre ştiinţă şi producţie.

Întreaga lucrare, este utilă tuturor specialiştilor care lucrează în domeniul chimiei şi are ca scop de a le înlesni aprofundarea cunoştinţelor teoretice acumulate pentru aplicarea acestora în activitatea de laborator şi industrie. Totodată, este accesibilă şi studenţilor de la facultăţile de chimie şi elevilor de la liceele de specialitate sau care se pregătesc pentru admiterea în învăţămîntul superior sau pentru olimpiade.

C. A. COCIAŞU

VICTOR EM. SAHINI
CORNEL PODINĂ

Calculul coeficienților de partiție pe baza densității de sarcină atomică

Compuși cu azot și oxigen

C.Z.: 531.756:661.8

Se propune o nouă variantă de calcul pentru coeficienții de partiție între o fază lipidică și apă, bazată pe densitățile de sarcină atomică obținute prin metoda del Re, utilizarea volumului „van der Waals" al moleculelor, reprezentat prin indicii topologici Randic, precum și pe gradul de substituire a atomului de carbon de care este legată gruparea funcțională ce conține atomi de azot sau oxigen.

A new computing method for the lipid/water partition coefficients is proposed, based on atomic charge-density and "van der Waals" molecular volume, obtained using the del Re method and Randic topological indices, as well as the substitution degree of the carbon atom linked with the functional groups containing nitrogen or oxigen atoms.

Предлагается новый вариант расчёта коэффициентов распределения между липидной фазой и водой, основанный на плотностях атомных зарядов, полученных методом дель Ре, использовании ван дер Ваальсовского объёма молекул, представляемого при помощи топологических показателей по Рандичу, а также на степени замещения углеродного атома, с которым связана функциональная группа, содержащая атомы азота или кислорода.

Numeroase studii experimentale și teoretice ale relațiilor cantitative structură chimică — activitate biologică (QSAR) au demonstrat clar că activitatea biologică a substanțelor poate fi corelată cu multe dintre proprietățile fizice ale acestora. Astfel, o serie întreagă de proprietăți biologice ale moleculelor, cum ar fi toxicitatea acută și cronică, caracterul oncogenic, acțiunea anestezică și terapeutică etc. pot fi corelate cu o largă varietate a proprietăților fizice ale acestor molecule, printre care se menționează: coeficienții de partiție sau hidrofobicitatea, constantele σ — Hammet, parametrii sterici, momentele de dipol și multe altele. Printre aceste proprietăți, coeficienții de partiție între o fază lipidică și apă au o importanță deosebită [1, 2]. Ei dau seama de procesele de transport al substanțelor biologic-active prin membranele celulare ale organismelor vii, precum și de interacțiunea acestora cu receptorii biologici [3]. În consecință, studiile QSAR necesită cunoașterea valorilor acestor coeficienți de partiție, P (exprimate de obicei prin log P), pentru o gamă foarte largă de compuși fiziologic activi, dintre care unii pot să nu fie încă sintetizați. Determinarea experimentală a acestor mărimi nu este întotdeauna posibilă, adesea este foarte costisitoare și necesită un consum mare de timp; de aceea, obținerea valorilor log P prin calcul capătă uneori o importanță deosebită. Au fost elaborate pînă în prezent mai multe metode de a calcula valorile log P, dintre care mai cunoscută este „metoda fragmentelor" [4—6], care utilizează tabele de „constante de fragment" și care a fost computerizată [7]. În cazul unor molecule mai complexe și uneori chiar în cazul moleculelor mai simple, dar în care există interacțiuni între substituenți, metoda fragmentelor conduce la rezultate contradictorii [8, 9]. În 1981, Klopman și Iroff [10] au propus o metodă diferită de calcul pentru log P, metodă bazată pe densitățile de sarcină ale atomilor „grei" neglijînd sarcinile atomilor de hidrogen.

Într-o lucrare anterioară [11] a fost aplicată această metodă, într-o variantă îmbunătățită, care ține cont de densitățile de sarcină ale tuturor atomilor din moleculă. Pornind de la faptul că metoda, atît în varianta originală, cît și în cea aplicată de autorii acestui studiu, în cazul anumitor compuși cu catenă mai ramificată nu duce la rezultate satisfăcătoare, în această lucrare, a fost aplicată într-o altă variantă, care include și indicii topologici Randič [12].

Prof. dr. doc. VICTOR EMANUEL SAHINI și chim. CORNEL PODINĂ, Institutul Politehnic — București, Facultatea de Tehnologie Chimică.

Metoda de calcul

Densitățile de sarcină pentru compușii studiați au fost calculate prin metoda del Re, ținîndu-se cont de toți atomii din moleculă, inclusiv de cei de hidrogen. S-a considerat că tocmai acești atomi de hidrogen, în special din grupările hidroxilice și aminice, care pot fi implicați în legături de hidrogen, vor determina în mai mare măsură interacțiunile cu solvenții și, deci, valorile log P.

În cazul moleculelor organice mari și în interacțiunile acestora cu substratul biologic, este de așteptat să aibă un rol important nu atît momentul de dipol rezultant al moleculei cît dipolii locali din „punctele active" ale moleculei. În consecință în calcule au fost utilizate valorile „sarcinilor de grup" (q^*) obținute prin însumarea algebrică, a sarcinilor electrice ale atomilor ce alcătuiesc grupul respectiv (CH_3, CH_2, OH, NH_2 etc.). Parametrii utilizați în calculul densităților de sarcină atomică sînt prezentați în tabelul 1 [13]. Valorile log P au

Tabelul 1

Legătrua / Parametrul	C—H	C—C	C—N	C—O	N—H	O—H
ε_{ij}	1,00	1,00	0,70	0,70	0,60	0,45
$\gamma_{i(j)}$	0,3	0,1	0,1	0,1	0,3	0,3
$\gamma_{i(j)}$	0,4	0,1	0,1	0,1	0,4	0,4
δ_i^0	0,12	0,12	0,12	0,12	0,24	0,4
δ_j^0	0,00	0,12	0,24	0,40	0,00	0,00

fost calculate, într-o primă variantă, utilizînd relația polinomială de forma:

$$\log P = \sum_i p_i + \sum_i n_i p_i^* + \sum_g p_g q_g^{*2}$$

în care primul termen dă seama de prezența atomilor de tip „i" în moleculă, al doilea termen reprezintă o contribuție datorată numărului de atomi de fiecare specie, iar termenul al treilea dă seama de potențialul electrostatic de interacțiune dintre dipolii locali și dipolii moleculelor din cușca de solvent.

Relația de calcul utilizată în această variantă este:

$$\log P = 0{,}344 + 0{,}2078\, n_H + 0{,}093\, n_C - 2{,}119\, n_N - 1{,}937\, n_0 - 1{,}389 \sum q_C^{*2} - 17{,}28 \sum q_N^{*2} + 0{,}7316 \sum q_0^{*2} \quad (I)$$

unde n_H, n_C, n_N și n_0 reprezintă numărul de atomi de hidrogen, carbon, azot și, respectiv, de oxigen din molecula în care q_C^* este densitatea de sarcină a grupurilor ce conțin carbon (CH_3, CH_2, CH), q_N^*, cea a grupurilor ce conțin azot, iar q_0^* a grupurilor ce conțin oxigen (OH). Rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 2, coloana log $P_{calc(I)}$.

Într-o a doua variantă de calcul, s-a ținut cont, alături de densitățile de sarcină atomică, și de indicii topologi Randič, χ, calculați pentru fiecare compus. Relația de calcul în acest caz a fost:

$$\log P = 0{,}344 + 0{,}2078\, n_H + 0{,}109\, n_C - 2{,}119\, n_N - 1{,}937\, n_0 - 1{,}389 \sum q_C^{*2} - 17{,}28 \sum q_N^{*2} - 0{,}7316 \sum q_0^{*2} + 6{,}27 \cdot 10^{-3} \chi \quad (II)$$

Rezultatele obținute în această variantă sînt prezentate în tabelul 2, coloana log $P_{calc\ (II)}$.

Într-o a treia variantă de calcul, s-a introdus un nou termen corectiv, care ține seamă de gradul de substituire a atomului de carbon de care este legat heteroatmul grupării funcționale. Relația de calcul a devenit astfel:

$$\log P = 0{,}344 + 0{,}2078\, n_H + 0{,}109\, n_C - 2{,}119\, n_N - 1{,}937\, n_0 - 1{,}389 \sum q_C^{*2} - 17{,}28 \sum q_N^{*2} - 0{,}7316 \sum q_0^{*2} + 6{,}27 \cdot 10^{-3} \chi - 0{,}236\,(k-1) \quad (III)$$

în care k reprezintă gradul de substituire (numărul de atomi de carbon cu care este legat) a atomului de carbon de care se leagă heteroatomul grupării funcționale. Rezultatele astfel obținute sînt trecute în tabelul 2, coloana log $P_{calc(III)}$.

Rezultate și discuții

În tabelul 2, pe lîngă rezultatele obținute în cele trei variante de calcul sînt prezentate, pentru comparație, și valorile experimentale ale log P, precum și unele valori ale log P calculate prin alte metode, întîlnite în literatură.

Comparînd rezultatele obținute luînd în calcul numai densitățile de sarcină atomică (log $P_{calc(I)}$) cu valorile log P_{exp} se constată o concordanță bună numai în cazul compușilor 1—12, în care heteroatomul grupării funcționale, oxigenul sau azotul, este legat de un carbon primar. Dar și în acest caz, sistematic, valorile calculate sînt ceva mai mici decît cele experimentale, abaterea fiind cu atît mai semnificativă cu cît molecula conține un număr mai mare de atomi de carbon.

Este cunoscut faptul că valoarea lui P cuprinde contribuția fiecărui atom și aceasta depinde de volumul respectiv. Evident, și volumul total al moleculei influențează valoarea log P. Totuși, molecule izomere de catenă care au practic aceeași refracție moleculară pot avea valori log P destul de diferite. Astfel, între log P_{exp} al 1-pentanolului și neopentanolului există o diferență de circa 0,12, iar între log P_{exp} al n-pentilaminei și izopentilaminei, o diferență de circa 0,26 în toate cazurile log P fiind mai mic la compușii cu catena ramificată decît la cei cu catenă liniară. Datorită acestei constatări, a fost posibil să se încerce să se facă o corecție a formulei de calcul al lui log P prin introducerea unui parametru care să dea seama de „volumul van der Waals" al moleculelor, volum ce va influența interacțiunea dintre moleculele solvitului cu cele ale

Tabelul 2

Nr. crt.	Denumirea substanței	Formula structurală	Indice topologic (Randić)	log *P*, exp	logP_{calc}			logP_{calc}	
					I	II	III	MINDO/3	HANSCH
1	1-Propanol	$CH_3CH_2CH_2-OH$	1,914	0,32	0,27	0,33	0,33	0,30	0,34
2	1-Butanol	$CH_3CH_2CH_2CH_2-OH$	2,414	0,88	0,77	0,85	0,85	0,81	0,84
3	*i*-Butanol	$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-OH$	2,270	0,83	0,76	0,84	0,84	0,83	0,64
4	1-Pentanol	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2-OH$	2,914	1,48	1,32	1,42	1,42	1,31	1,34
5	*i*-Pentanol	$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-OH$	2,770	1,42	1,26	1,36	1,36	1,30	1,14
6	neo-pentanol	$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-OH$	2,561	1,36	1,25	1,35	1,35	1,32	0,94
7	Propilamină	$CH_3CH_2CH_2-NH_2$	1,914	0,25	0,20	0,26	0,26	—	—
8	*n*-Butilamină	$CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2$	2,414	0,80	0,68	0,76	0,76	0,79	0,81
9	*i*-Butilamină	$CH_3CH(CH_3)-CH_2-NH_2$	2,270	0,70	0,67	0,75	0,75	—	—
10	*n*-Pentilamină	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2-NH_2$	2,914	1,49	1,26	1,36	1,36	—	—
11	*i*-Pentilamină	$CH_3CH(CH_3)-CH_2-CH_2-NH_2$	2,770	1,23	1,16	1,26	1,26	—	—
12	neo-pentilamină	$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-NH_2$	2,561	—	1,16	1,26	1,26	—	—
13	*i*-Propanol	$CH_3-CH(CH_3)-OH$	1,732	0,05	0,28	0,35	0,11	—	—
14	sec-Butanol	$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-OH$	2,270	0,61	0,78	0,86	0,62	0,76	0,61
15	*terț*-Butanol	$CH_3-C(CH_3)_2-OH$	2,000	0,37	0,82	0,90	0,43	0,74	0,37
16	2-Pentanol	$CH_3-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-OH$	2,77	0,99	1,29	1,39	1,15	—	—
17	3-Pentanol	$CH_3-CH_2-CH(CH_2-CH_3)-OH$	2,808	1,21	1,29	1,39	1,15	—	—
18	*i*-Propilamină	$CH_3-CH(CH_3)-NH_2$	1,732	−0,03	0,19	0,25	0,01	0,26	0,19
19	sec-Butilamină	$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-NH_2$	2,270	—	0,69	0,77	0,53	—	—
20	*terț*-Butilamină	$CH_3-C(CH_3)_2-NH_2$	2,000	0,40	0,68	0,76	0,29	0,75	0,61
21	*terț*-Pentanol	$CH_3-CH_2-C(CH_3)_2-OH$	2,561	0,89	1,27	1,37	0,90	1,25	0,67
22	*terț*-Pentilamină	$CH_3-CH_2-C(CH_3)_2-NH_2$	2,561	—	1,18	1,28	0,81	—	—
23	Trimetilamină	$CH_3-N(CH_3)-CH_3$	1,732	0,27	0,03	0,09	0,33	0,06	0,18
24	Dimetileter	CH_3-O-CH_3	1,414	0,10	−0,16	−0,12	0,12	−0,15	0,03

fazei lipidice. Drept un astfel de parametru au fost aleşi indicii topologici Randič χ definiţi prin relaţia [12]:

$$\chi = \sum_{\mu} (\delta_i \cdot \delta_j)^{-1/2}$$

în care δ_i şi δ_j reprezintă conectivitatea atomilor i şi j legaţi prin legătura μ. S-a obţinut astfel formula de calcul al valorii log P care conţine acest termen corectiv suplimentar, iar rezultatele obţinute în această variantă de calcul sînt prezentate în tabelul 2, coloana log $P_{calc(II)}$. Cel puţin pentru compuşii cu heteroatomul la carbon primar, valorile calculate ale log P sînt semnificativ mai apropiate de cele experimentale. Luînd în consideraţie numai aceşti 12 compuşi, se obţine un coeficient de corelaţie $r = 0{,}993$ şi o abatere-standard $\sigma = 0{,}051$, în loc de $r = 0{,}962$ şi $\sigma = 0{,}106$ pentru prima variantă de calcul. Totuşi, pentru compuşii ce au heteroatomul la carbon secundar şi, mai ales, terţiar, diferenţele dintre valorile calculate şi cele experimentale rămîn mari şi în acest caz. În toate cazurile, valorile log P_{exp} sînt mult mai mici decît cele calculate, adică aceşti compuşi sînt mai solubili în faza apoasă şi mai puţin solubili în cea lipidică decît rezultă din calcul. Aceasta s-ar putea explica prin aceea că, dacă la atomul de carbon ce conţine gruparea funcţională mai există un substituent hidrocarbonat, şi cu atît mai mult dacă există doi asemenea substituenţi, probabilitatea de a se forma legături de hidrogen intermoleculare, între moleculele de solvit, este mai mică, datorită repulsiei dintre aceşti substituenţi; ca atare, creşte probabilitatea de a se forma legături de hidrogen între gruparea funcţională a solvitului şi moleculele de apă, al căror volum fiind mult mai mic, se pot apropia mai uşor de hidrogenul grupării funcţionale a solvitului.

Pornind de la aceste considerente a fost introdus în formula de calcul al lui log P încă un termen corectiv, care dă seama de gradul de substituire a atomului de carbon ce poartă gruparea funcţională, obţinîndu-se astfel formula (III). Rezultatele obţinute în această variantă de calcul sînt într-o mult mai bună concordanţă cu datele experimentale, coeficienţii de corelaţie şi abaterile-standard îmbunătăţindu-se substanţial. Astfel, dacă în prima variantă, luînd în calcul cei 21 de compuşi consideraţi, se obţin un coeficient de corelaţie $r = 0{,}903$ şi o abatere standard $\sigma = 0{,}219$, în cea de-a doua variantă, care include şi indicii topologi Randič, pentru acelaşi număr de compuşi, aceste mărimi rămîn practic neschimbate. În varianta a III-a însă, corelaţia se îmbunătăţeşte simţitor ajungîndu-se la $r = 0{,}992$ şi, respectiv, $\sigma = 0{,}063$.

Pentru comparaţie, în tabelul 2 au fost trecute şi valorile log P calculate prin metoda fragmentelor a lui Hansch şi prin metoda Klopman, utilizîndu-se densităţile de sarcină obţinute prin metoda MINDO/3 SCF. După cum este evident din datele tabelului 2, metoda propusă conduce la rezultate în mai bună concordanţă cu datele experimentale, ceea ce confirmă ipotezele anterioare [11] referitoare la rolul sarcinilor electrice ale atomilor de hidrogen în determinarea coeficienţilor de partiţie ai substanţelor biologic activ, constituind totodată încă un argument în favoarea mecanismului de acţiune a substanţelor anestezice locale propus în lucrări anterioare [14, 15], conform căruia se formează legături de hidrogen între un atom acceptor al receptorului şi hidrogenii din molecula anesteziculuí.

Bibliografie

1. BARLOW, R. B., „Quantitative Aspects of Chemical Pharmacology", Croom Helm, London, 1980, p. 20.
2. OLDENDORF, W. H., Proc. Soc. Exp. Biol. Med., **147**, 1984, p. 813.
3. REKKER, R. F., „Biological Activity and Chemical Structure" (Keverling, J. A., ed.), Elsevier, Amsterdam, 1977, p. 107.
4. LEO, A., YOW, P.Y.C., SILIPO, C. şi HANSCH, C., J. Med. Chem., **18**, 1975, p. 865.
5. NYS, G. G. şi REKKER, R. F., Chim. Theor., **8**, 1973, p. 521.
6. REKKER, R. F., „The Hydrophobic Fragmental Constant", Pharmacochemistry Library, I, Elsevier, New-York, 1977.
7. CHOU, J. T., şi JUNS, P. C., J. Chem. Inf. Comput. Sci., **19**, 1979, p. 172.
8. LEO, A., HANSCH, C. şi ELKINS, D., Chem. Rev. **71**, 1971, p. 525.
9. ISAWA, J., FUGITA, T. şi HANSCH, C., J. Med. Chem., **8**, 1965, p. 150.
10. KLOPMAN, G. şi IROFF, D., Lt., J. Comput. Chem., **2**, 1981, p. 157.
11. SAHINI, E. şi PODINĂ, C., Rev. Roumaine Chim., **22**, 1987, p. 843.
12. RANDIČ, M., J. Amer. Chem. Soc., **97**, 1975, p. 6 609.
13. SAHINI, V. E., şi HILLEBRAND, M., „Chimie cuantică în exemple şi aplicaţii", Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1985, p. 201.
14. TRIPŞA, M., SAHINI, E. şi VASILESCU V., „Water and Ions in Biological Systems" (Pulman, A., Vasilescu, V. şi Packer, L.), Union of Societes for Medical Sciences, Bucureşti, 1985, p. 131.
15. TRIPŞA, M., SAHINI, V., NAE, C. şi VASILESCU, V., Gen. Physiol. Biophys., **5**, 1986, p. 371.

brevete

PROCEDEU DE PREPARARE A DICLORHIDRATULUI DE *o*-FENILENDIAMINĂ

Brevet R.S.R. nr. 93049

Procedeul de preparare a diclorhidratului de *o*-fenilendiamină, conform invenţiei, constă în tratarea la fierbere cu acid clorhidric, a bazei libere. Reacţia se efectuează în soluţie apoasă, cu soluţie concentrată de acid clorhidric la 4–5°C.

Procedeul conform invenţiei prezintă ca avantaj obţinerea unei purităţi superioare.

Dosar nr. 120601
Data înregistrării: 04.11.85
Data publicării: 30.12.87
Int. Cl⁴.: CO7C87/58
Titular: Institutul de Chimie, Cluj-Napoca

PROCEDEU DE OBŢINERE A TETRACLORATULUI DE AMONIU REACTIV p.a.

Brevet R.S.R. nr. 91872

Procedeul conform invenţiei constă la tratarea acidului boric cu soluţie apoasă de amoniac 25% la pH = 8,2–9 şi temperatura de 70–90°C, utilizînd un raport molar acid boric/amoniac soluţie de 0,76/1.

Avantajul procedeului, constă în aceea că asigură obţinerea tetraboratului de amoniu cristalizat cu $4H_2O$, respectiv pentru analiză, cu conţinut peste 98%.

Dosar nr. 119254
Data înregistrării: 21.06.82
Data publicării: 30.06.85
Int. Cl.⁴: Co1B35/12
Solicitant: Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, Bucureşti
Titular: Întreprinderea Chimică „Dudeşti", Bucureşti

SEVER ŞERBAN

Realizări şi dezvoltări în domeniul cercetării şi producţiei de auxiliari pe bază de copolimeri acrilici

C.Z.: 678.744.322

Lucrarea prezintă preocupări şi realizările în dezvoltarea producţiei de auxiliari polimeri acrilici româneşti. Se prezintă şi se discută domeniile de aplicare a acestora şi diferitele ramuri industriale, contribuţia lor la dezvoltarea acestor ramuri. Se expun problemele tehnice şi de cercetare în elaborarea tehnologiilor de obţinere a auxiliarilor acrilici, de obţinere a monomerilor necesari, de asigurare a bazei de materii prime. Se discută unele tendinţe de dezvoltare a cercetării şi producţiei auxiliarilor polimeri acrilici.

The paper presents the achievements in the development of the Romanian industry of auxiliary acryl polymers. Their application domains in certain industrial oranches are discussed. The technical and research problems of the development of the acryl auxiliaries obtaining methods, of monomer obtaining methods, in order to supply the raw materials basis are presented. The tendencies in the research and development of the acryl auxiliary polymers are also discussed.

В работе описаны интересующие направления и достижения в развитии производства румынских вспомогательных акриловых полимеров. Представлены и рассматриваются области их применения в различных промышленных отраслях, их вклад в развитие этих отраслей. Изложены технические и исследовательские проблемы, связанные с разработкой технологий получения акриловых вспомогательных продуктов, получения необходимых мочомеров, с обеспечением сырьевой базы. Обсуждаются некоторые направления развития исследования и производства вспомогательных акриловых полимеров.

În industria textilă, de pielărie, industria hîrtiei şi alte fabricaţii, produsele auxiliare au un rol însemnat în determinarea caracteristicilor şi a calităţii produselor finite şi în desfăşurarea proceselor tehnologice.

În decursul timpului, gama de auxiliari s-a lărgit continuu şi, în prezent, cuprinde şi produsele pe bază de copolimeri acrilici, obţinuţi prin diverse sisteme de polimerizare: în soluţie, în emulsie sau în suspensie.

Acestea au ajuns să fie folosite pe scară largă atît datorită proprietăţilor deosebite pe care le conferă produselor finite (creşterea gradului de finisare, valoare de întrebuinţare mărită etc.), cît şi influenţei pozitive asupra creşterii productivităţii muncii, a reducerii consumurilor energetice etc. Ele au determinat, de asemenea, dezvoltarea unor procedee tehnice noi de aplicare şi şi-au extins utilizarea şi în domenii ale industriilor de vîrf, cum sînt electronica şi electrotehnica, şi în construcţiile de maşini, chimie etc.

Ing. SEVER ŞERBAN, Institutul Central de Chimie — Bucureşti.

În ţara noastră, înainte de anul 1965, s-au folosit cantităţi reduse de auxiliari pe bază de copolimeri acrilici, proveniţi din import. Consumul anual se situa la nivelul cîtorva sute de tone.

După Congresul al IX-lea al P.C.R., cercetarea ştiinţifică în domeniul chimiei, ca şi în celelalte domenii ale economiei naţionale, a cunoscut o dezvoltare continuă.

Tovarăşul Nicolae Ceauşescu, secretar general al partidului, a subliniat, în repetate rînduri, că ştiinţa reprezintă o forţă însemnată de producţie, un factor hotărîtor al mersului înainte al întregii societăţi socialiste. Referindu-se la chimie, tovarăşul Nicolae Ceauşescu arăta că aceasta va fi, şi în viitor, una din principalele direcţii spre care se manifestă cercetarea ştiinţifică.

Beneficiind de sprijinul, îndrumarea şi coordonarea de înaltă competenţă a tovarăşei academician doctor inginer Elena Ceauşescu, prim viceprim-ministru al guvernului, preşedintele Consiliului Naţional al Ştiinţei şi Învăţămîntului şi al Consiliului ştiinţific al Institutului Central de Chimie, cercetarea chimică asigură elaborarea, pe bază de con-

cepţie proprie, a necesarului de tehnologii pentru toate domeniile industriei chimice.

În domeniul auxiliarilor acrilici, tovarăşa academician doctor inginer Elena Ceauşescu, personal, a dat indicaţii şi a acordat sprijinul pentru dezvoltarea cercetărilor şi realizarea unei producţii proprii de astfel de produse.

S-au asimilat noi sortimente de auxiliari acrilici şi sînt în curs lucrări pentru construirea de noi capacităţi de producţie.

Sarcinile de cercetare, proiectare a instalaţiilor experimental—productive şi a celor industriale şi de producere a auxiliarilor acrilici au revenit unor unităţi ale Institutului Central de Chimie şi ale Ministerului Industriei Chimice şi Petrochimice.

Primii auxiliari acrilici realizaţi industrial au vizat industria textilă de pielărie şi extractivă şi au fost obţinuţi în anul 1970, cînd s-a dat în funcţiune o instalaţie cu capacitatea de 1200 t/an, avînd în profil un număr de 5 sortimente.

Este de menţionat că, în acest obiectiv, s-au cuprins şi instalaţiile de producere a monomerilor acrilici (acrilat de etil, acid acrilic, acrilamidă, metilolacrilamidă), necesari realizării auxiliarilor. În cursul cincinalului 1971—1975, s-a pus în funcţiune o nouă investiţie de monomeri şi auxiliari pe bază de copolimeri acrilici, numărul de sortimente crescînd la 16.

Cincinalele 1976—1980 şi 1981—1985 reprezintă anii dezvoltării extensive şi intensive a industriei de auxiliari polimeri acrilici.

În această perioadă, a fost cercetat şi introdus în fabricaţie un număr de 50 de sortimente noi de auxiliari pe bază de copolimeri acrilici, utilizaţi în diverse domenii. S-a asigurat, totodată, creşterea corespunzătoare a producţiei de monomeri acrilici.

Cercetările în domeniul auxiliarilor acrilici continuă şi în cincinalul 1986—1990, fiind prevăzută o nouă etapă de dezvoltare, care va duce la realizarea unui număr de 100 de sortimente, la sfîrşitul cincinalului.

Mai importantă decît evoluţia proprie poate fi considerată contribuţia indirectă, dar nu mai puţin valoroasă, pe care produsele industriei de auxiliari polimeri acrilici o aduc în domeniile şi industriile în care sînt utilizate, ele putînd fi apreciate şi ca o investiţie de gradul doi, foloasele acesteia manifestîndu-se prin aportul la modernizarea celorlalte ramuri industriale.

În tabelul 1, sînt prezentate principalele domenii şi utilizări ale auxiliarilor polimeri acrilici realizaţi, iar în figura 1, dinamica evoluţiei numărului de sortimente.

Unul dintre domeniile importante de aplicare a auxiliarilor polimeri acrilici este cel al *industriei textile*, unde produsele realizate sînt folosite ca ancolanţi pentru fire sintetice, antimigratori la vopsirea continuă a ţesăturilor, lianţi şi îngroşători la imprimarea textilă cu coloranţi pigmenţi, apreturi permanente şi agenţi de rigidizare a ţesăturilor, aditivi de impermeabilizare şi peliculizare a ţesăturilor, adezivi pentru caşerarea textilelor pe alte

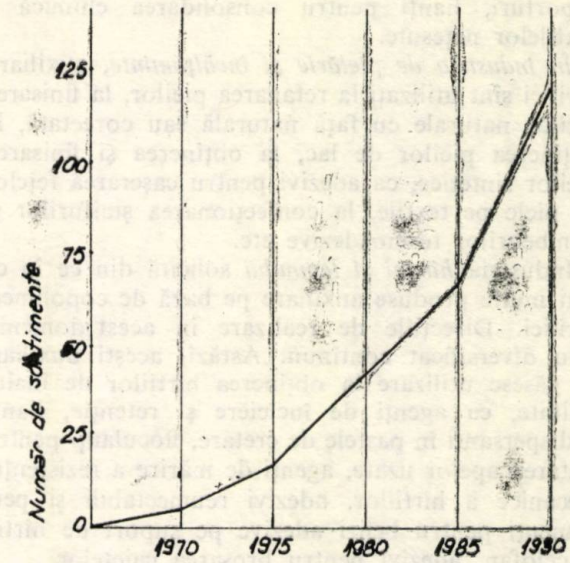


Fig. 1. Dinamica evoluţiei numărului de sortimente de polimeri şi copolimeri acrilici asimilate.

Tabelul 1

DOMENIILE ŞI UTILIZĂRILE AUXILIARILOR POLIMERI ACRILICI

Domeniul	Utilizare	Nr. de sortimente *
Industria textilă	impermeabilizare	3
	imprimare	9
	liant neţesute	10
	îngroşător — antimigator	7
	caşerare materiale diverse	3
	ancolare—apretare	10
	electroplușare	1
Industria pielăriei	finisare piei naturale	22
	finisare piei lac şi încălţăminte	2
	piei artificiale	3
	piei marochinărie	5
Industria hîrtiei şi lemnului	liant paste de cretare	5
	adezivi benzi hîrtie	5
	dispersant suspensii	5
	adezivi	4
	aditivi	8
Industria extractivă	floculanţi alumină	2
	foraj, recuperare ţiţei	4
Industria metalurgică	hidrometalurgie	7
Industria chimică	lacuri—vopsele	6
	aditivi uleiuri	3
	producţia de PVC	4
	tratarea apelor	3
	diverse	6
Industria aeronautică, electrotehnică, electronică	diverse	17
Construcţii	adezivi mochete, tapete	4
	lianţi fibre sticlă	3
	lianţi betoane speciale	2
	lianţi decalcomanie şi oglinzi	2
Industria construcţiilor de maşini	adezivi, etanşanţi	27
Agricultură	condiţionare terenuri	2

* Sortimentele cu unele modificări de condiţionare specifice domeniului de utilizare au fost considerate ca sortimente distincte.

suporturi, lianți pentru consolidarea chimică a textilelor nețesute.

În industria de pielărie și încălțăminte, auxiliarii acrilici sînt utilizați la retanarea pieilor, la finisarea pieilor naturale cu față naturală sau corectată, la obținerea pieilor de lac, la obținerea și finisarea pieilor sintetice, ca adezivi pentru cașerarea fețelor de piele pe textile, la confecționarea ștaifurilor și bombeurilor termoadezive etc.

Industria *hîrtiei și lemnului* solicită din ce în ce mai multe produse auxiliare pe bază de copolimeri acrilici. Direcțiile de realizare în acest domeniu s-au diversificat continuu. Astăzi, acești auxiliari își găsesc utilizare la obținerea hîrtiilor de înaltă calitate, ca agenți de încleiere și retenție, lianți și dispersanți în pastele de cretare, floculanți pentru tratarea apelor uzate, agenți de mărire a rezistenței mecanice a hîrtiilor, adezivi reumectabili și permanenți pentru benzi adezive pe suport de hîrtie și celofan, adezivi pentru broșarea caietelor.

Industria lemnului utilizează auxiliarii acrilici ca adezivi pentru furnire sau ca lacuri pentru lustruirea mobilei. Corespunzător diversificării utilizărilor, a crescut mereu numărul sortimentelor și producția acestor auxiliari.

Un rol important îl au auxiliarii pe bază de poliacrilați și în *industria extractivă și metalurgică*. Creșterea cu 30—40% a factorului final de recuperare a țițeiului se poate realiza utilizînd poliacrilamide de diverse tipuri. Alte utilizări sînt: ca agenți de floculare în hidrometalurgie, dispersanți pentru fluide de foraj, agenți de reducere a frecării la curgerea lichidelor prin conducte și, nu pe ultimul loc, tratarea și purificarea apelor.

Dezvoltarea auxiliarilor acrilici pentru industria extractivă și metalurgică s-a accentuat începînd din anul 1980, ca urmare a sarcinilor de folosire cu maximă eficiență a tuturor resurselor minerale existente.

Tot din aceeași perioadă, auxiliarii acrilici au dobîndit utilizări noi și în alte domenii industriale. Ei sînt folosiți în *industria chimică*, la prelucrarea maselor plastice ca modificatori de curgere și de șoc, în *industria electrotehnică* la obținerea acumulatoarelor, a materialelor consumabile pentru mașinile electrostatice de copiat și la obținerea feritelor, în *industria materialelor de construcție* la ancolarea fibrelor de sticlă, *în construcții*, ca lianți pentru betoane și temelii, *în industria construcțiilor de mașini*, ca adezivi și la etanșări.

Utilizări noi au auxiliarii acrilici în *agricultură*, ca aditivi pentru mărirea capacității de reținere a apei în solurile nisipoase, consolidarea terenurilor alunecoase etc.

Acidul acrilic, acidul metacrilic, esterii și sărurile lor reprezentați prin formula generică $CH_2 = CR_1—COOR_2$ (în care $R_1 = H$ sau CH_3, iar $R_2 = H$, grupă alchil sau un metal Na^+, K^+, NH_4^+, Zn^{2+}, Mg^{2+} etc) constituie baza structurii polimerilor acrilici, care se obțin prin polimerizarea sau copolimerizarea acestor monomeri. Proprietățile diferite ale copolimerilor acrilici provin din multiplele posibilități de copolimerizare, din sistemul și condițiile procesului, din proporțiile diferite dintre monomeri.

În scopul asigurării bazei de materii prime, s-au elaborat tehnologiile de sinteză pentru monomerii prezentați în tabelul 2.

Tabelul 2

MONOMERI UTILIZAȚI LA OBȚINEREA AUXILIARILOR POLIMERI ACRILICI PENTRU CARE S-AU ELABORAT TEHNOLOGIILE DE FABRICAȚIE

Acid acrilic
Acrilat de metil
Acrilat de etil
Acrilat de butil
Acrilat de 2-etil-hexil
Acrilat de 3-clor-2-hidroxipropil
Cianacrilat de etil
Acrilamidă
Metilenbisacrilamidă
N-Metilolacrilamidă
N-Metoximetilolacrilamidă
Acid metacrilic
Metacrilat de metil
Metacrilat de etil
Metacrilat de *n*-butil
Metacrilat de izobutil
Metacrilat de 2-etilhexil
Metacrilat de lauril
Metacrilat de cetil
Metacrilat de alil
Metacrilat de 2-hidroxietil
Metacrilat de 2-hidroxipropil
Metacrilat de glicidil
Metacrilat de dimetilaminoetil
Dimetacrilat de monoetilenglicol
Dimetacrilat de dietilenglicol
Dimetacrilat de trietilenglicol
Dimetacrilat de neopentilglicol
Trimetacrilat de trimetilol propan
Metacrilați metalici (Li, K, Na, Cs, Cu, Zn, Cd, Be, Ni, Co, Cr, Sn, Ca, Mg).

Unii dintre aceștia se produc, în prezent, industrial sau în instalații experimental-productive, iar alții se vor realiza în instalații care se construiesc. Comonomeri importanți utilizați la obținerea auxiliarilor acrilici sînt, de asemenea: stirenul, acrilonitrilul, acetatul de vinil, clorura de vinil și viniliden, butadiena și izoprenul, acizii și amidele maleice, fumarice crotonice. La aceștia se adaugă alți monomeri, cu pondere mai mică.

Pentru obținerea unor auxiliari polimeri acrilici cu proprietăți specifice ca elasticitate, antielectrostatizare, inflamabilitate redusă, hidrofilie sau hidrofobie, stabilitate la solvenți prin reticulare, se folosesc comonomeri substituiți cu grupe N-metilolice, halogeni, hidroxili, epoxizi, izocianați.

Auxiliarii polimeri acrilici s-au obținut prin diferite metode ca: polimerizarea în emulsie, în soluție, în suspensie, în masă, precum și prin unele metode hibride, vizînd aspecte tehnice cum sînt polimerizarea pe bandă sau malaxor, în suspensie inversă etc. Pe baza lucrărilor de cercetare efectuate, se dispune acum de o experiență largă, concretizată în procese eficiente bine conturate în exploatare și pentru dezvoltările viitoare.

Cea mai eficientă metodă de polimerizare pentru majoritatea auxiliarilor este în emulsie, cu avantaje

privind timpul de polimerizare, transferul de căldură, securitatea (emulsia fiind neinflamabilă), consumul de energie la agitare, productivitate mare pe unitatea de volum de reacţie, posibilităţi de universalizare a instalaţiilor (în anumite limite). Schema unei instalaţii bazate pe acest procedeu este redată în figura 2.

Alături de componenţii principali care participă la polimerizarea în emulsie — monomerii — apa, emulgatorii şi iniţiatorii, agenţii de reglare a masei moleculare (mercaptani, produşi cloruraţi sau bromuraţi) şi agenţii de reticulare au roluri importante. Lucrări deosebite au fost efectuate cu privire la procesul de reticulare, operaţie care conferă proprietăţi caracteristice de stabilitate a auxiliarilor în diferite medii şi în timp. Aplicarea rezultatelor acestor lucrări a marcat etape importante calitative, prin utilizarea agenţilor de reticulare externi, interni, realizarea unor produse cu reticulare la cald, autoreticulabile sau reticulate sub acţiunea unor radiaţii.

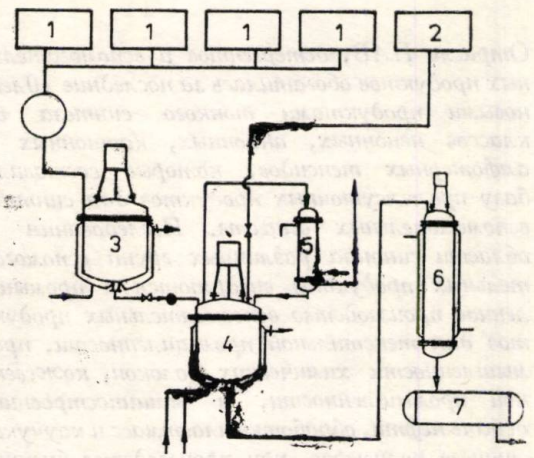


Fig. 2. Schema instalaţiei:
1 — rezervoare de alimentare; *2* — iniţiator; *3* — amestecător; *4* — polimerizator; *5* — condensator; *6* — evaporator în film; *7* — rezervor stocare.

După faza de polimerizare, urmează operaţii cunoscute de filtrare, demonomerizare, condiţionare şi ambalare.

Polimerizarea în soluţie se realizează în instalaţii similare cu cea prezentată în figura 2, cu caracteristici legate de utilizarea solvenţilor — unii dintre ei fiind inflamabili (hidrocarburi, esteri sau cetone) — de creşterea viscozităţii soluţiei, în funcţie de gradul de polimerizare şi corelat cu înrăutăţirea transferului de căldură. Ca şi în cazul polimerizării în emulsie, menţinerea regimului termic prescris trebuie bine stăpînită şi urmărită. Utilizarea la polimerizarea în soluţie a unei răciri—încălziri cu un schimbător de căldură exterior şi recircularea soluţiei prin acesta a dus la obţinerea unor rezultate bune, reproductibile.

La monomerii şi polimerii solubili în apă (acrilamidă, acrilat de amoniu, de sodiu etc.) polimerizarea în soluţie are un rol deosebit şi se obţin auxiliari cu proprietăţi bune şi cu utilizări multiple.

Principalele proprietăţi ale emulsiilor de polimeri acrilici sînt caracteristice unui anumit domeniu de aplicare ca auxiliari. Aceste proprietăţi sînt următoarele: aspect, conţinut în substanţă solidă, viscozitate, masă moleculară, conţinutul de monomer rezidual, *p*H-ul, dimensiunea particulelor, stabilitatea (mecanică, chimică, termică), temperatura de tranziţie vitroasă, proprietăţile mecanice ale filmului de polimer.

Continua diversificare a utilizării auxiliarilor pe bază de copolimeri acrilici necesită acordarea unei atenţii permanente creşterii producţiei acestora, îmbunătăţirii calităţii lor, modernizării fabricaţiilor, obţinerii de noi produse cu influenţă directă în celelalte ramuri industriale.

Se are în vedere elaborarea de noi tehnologii cu consumuri materiale şi energetice reduse, pe baza cărora să se producă auxiliari polimeri acrilici utilizaţi la obţinerea unor produse cu performanţe calitativ superioare, ridicînd continuu nivelul competitiv al acestora.

Intrat în redacţie: 3.X.1988

brevete

PROCEDEU DE OBŢINERE A TRIFENILFOSFITULUI PUR

Brevet R.S.R. nr. 93849

Procedeul de obţinere a trifenilfosfitului pur se desfăşoară prin reacţia triclorurii de fosfor cu fenolul la temperatura de 45—150°C şi la presiunea atmosferică, la un raport molar triclorură de fosfor: fenol de 1:3,35. Acidul clorhidric şi fenolul se elimină prin distilare în vid, iar aciditatea reziduală a produsului se reduce prin adăugarea unei cantităţi de 5—25% fenol, urmată de distilarea acestuia, care antrenează impurităţile.

Aplicarea procedeului are avantajul obţinerii unui trifenilfosfit cu conţinut de clor de 0,015%.

Dosar nr. 121725 Int. Cl.[4]: CO7F9/145
Data înregistrării: 04.01.86 Titular: Centrul de Chimie,
Data publicării: 29.02.88 Timişoara

PROCEDEU DE PURIFICARE A N-FENILBENZILAMINEI

Brevet R.S.R. nr. 93048

Procedeul de purificare, conform invenţiei, se referă la N-fenilbenzilamina, obţinută prin reacţia dintre anilină şi clorură de benzil. La produsul brut lichid, după îndepărtarea anilinei şi a altor substanţe volatile în vid, se adaugă eter de petrol în raport de masă produs brut/eter de petrol de 1:0,665 la temperatura de 10°C, după care precipitatul se spală cu eter de petrol.

Aplicarea invenţiei prezintă următoarele avantaje pentru purificarea N-fenilbenzilaminei:

— elimină distilarea în vid la 178—180°C şi 12 mnHg;
— se obţin randamente şi puritate asemănătoare cu cele în cazul procedeului prin distilare;
— este uşor de transpus industrial.

Dosar nr. 120600 Int. Cl.[4]: CO7C87/452
Data înregistrării: 04.11.85 Titular: Institutul de Chimie,
Data publicării: 30.12.87 Cluj-Napoca

RODICA STOICA
VIORICA DINCĂ

Produse de sinteză fină cu caracter de substanţe tensioactive, aplicate în diverse domenii industriale

C.Z.: 661.183

Sectorul de agenţi de suprafaţă, detergenţi şi auxiliari s-a dezvoltat în ultimii 10 ani cu noi produse de sinteză fină din clasele tensidelor neionice, anionice, cationice şi amfotere, care au constituit baza de intermediari pentru producţia de auxiliari. Cercetările în domeniul sintezei diverselor grupe de produse auxiliare se regăsesc în producţia industrială de auxiliari pentru industria textilă, industria de fibre chimice, pielărie, construcţii de maşini, extracţie petrol, prelucrare mase plastice şi cauciuc, sinteza polimerilor, hîrtie, cosmetică. Sînt analizate pe larg principalele grupe de substanţe tensioactive şi domeniile lor de utilizare.

The domain of the surfactants, detergents and auxiliaries was developed in the last decade by new fine synthesis products belonging to the classes of non-ionic, anionic, cationic and amphoteric surfactants, which are the basis of the intermediates for the manufacturing of auxiliaries. The studies in the domain of the synthesis of different types of auxiliaries are the basis of the large-scale production of: auxiliaries for the textile, chemical fibres, leather, machine building industries, for the crude oil production, plastic materials and rubber processing, polymer synthesis and paper and cosmetics industries. The main groups of surface-active substances and their application domains are analysed in detail.

Отрасль ПАВ, детергентов и вспомогательных продуктов обогатилась за последние 10 лет новыми продуктами тонкого синтеза из классов неионных, анионных, катионных и амфотерных тенсидов, которые составили базу промежуточных продуктов для синтеза вспомогательных веществ. Исследования в области синтеза различных групп вспомогательных продуктов внедряются в промышленное производство вспомогательных продуктов для текстильной промышленности, промышленности химических волокон, кожевенной промышленности, в машиностроении, добыче нефти, обработке пластмасс и каучука, синтезе полимеров, при производстве бумаги, косметических препаратов. Широко анализируются главные группы ПАВ и области их применения.

Evoluţia rapidă a tehnicii a influenţat şi a determinat şi în ţara noastră dezvoltarea cercetării şi producţiei de substanţe tensioactive în diversitatea cunoscută pe plan mondial, substanţe ce constituie baza de intermediari necesară elaborării produselor auxiliare solicitate de majoritatea sectoarelor industriale.

De la 22 produse auxiliare fabricate în 1965, pentru industria textilă şi de pielărie, se produc astăzi peste 250 de sortimente de auxiliari destinati, în majoritate, tot industriilor textilă şi de pielărie, dar şi unor industrii noi, cum sînt industria producătoare de fibre chimice, industria constructoare de maşini, industria extractivă şi de prelucrare a ţiţeiului, industria de polimeri sintetici, materiale plastice şi cauciuc, pesticide, hîrtie, sectorului cosmetic.

Pentru elaborarea noilor produse auxiliare a fost necesar ca, alături de substanţele tensioactive clasice sintetizate pînă acum circa 10 ani, ca: liniar-alchilbenzensulfonat, alcooli sulfataţi, substanţe neionice polietoxilate, să se cerceteze şi să se producă grupe noi de substanţe tensioactive, multe dintre ele reprezentînd sinteze organice fine de tonaj mediu sau mic, caracterizate prin proprietăţi indicate pentru utilizări în anumite domenii specifice.

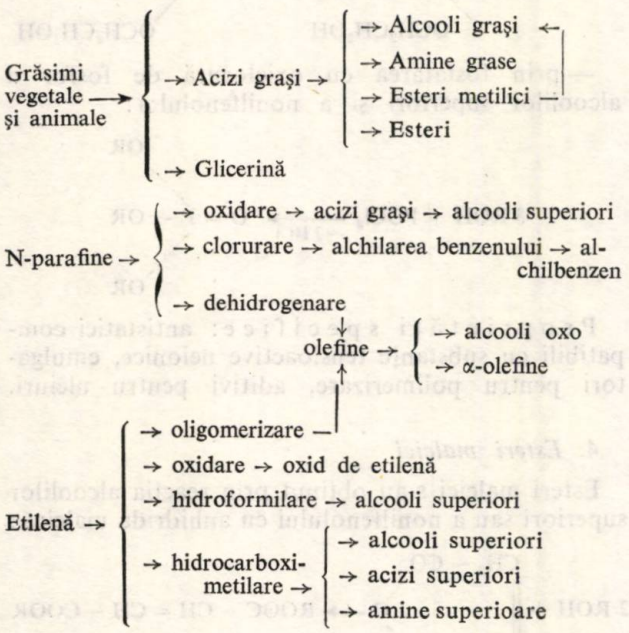
Diversitatea produselor auxiliare solicitate astăzi este corelată cu baza de intermediari necesară, existînd o interdependenţă între producţia de substanţe tensioactive şi alte domenii. Astfel, datorită modernizării unor sectoare industriale, s-a extins domeniul de utilizare a substanţelor tensioactive, impulsionîndu-se diversitatea evoluţiei lor.

Dr. ing. RODICA STOICA, Centrala Industrială de Coloranţi, Lacuri şi Detergenţi — Bucureşti.
Dr. ing. VICTORIA DINCĂ, ICECHIM — Bucureşti.

A apărut necesitatea elaborării de produse speciale, a evoluat cercetarea în domeniul sintezei, axată pe o cunoaştere tot mai profundă a corelării structură chimică — proprietăţi, a crescut potenţialul de utilizare a materiilor prime prin valorificarea lor superioară ca substanţe tensioactive şi a acestora ca produse auxiliare speciale.

Un rol hotărîtor în dezvoltarea noilor substanţe tensioactive l-au avut şi îl vor avea sursele de materii prime primare, caracterizate printr-o permanentă competiţie între doi furnizori de bază: petrochimia şi oleochimia [1—4], aşa cum se prezintă în schema 1.

SURSE DE MATERII PRIME UTILIZATE ÎN PREZENT PE PLAN MONDIAL



Schema 1.

Aspectele ecologice au influenţat şi vor determina în viitor dezvoltarea numai a acelor substanţe tensioactive care se biodegradează şi au remanenţă şi toxicitate redusă.

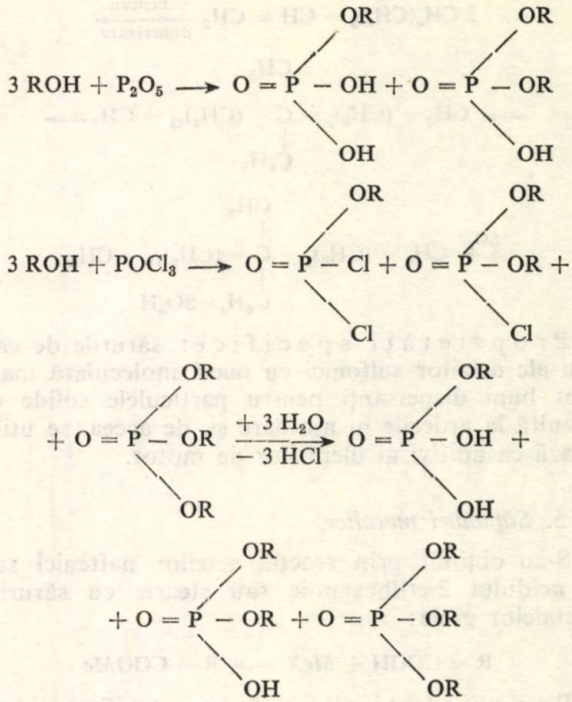
În acest context, cercetările efectuate în cadrul ICECHIM în ultimii 10 ani au orientat producţia de substanţe tensioactive către produse specifice fiecărui domeniu de utilizare.

Noile clase de substanţe tensioactive cercetate valorifică superior materiile prime petrochimice sau oleochimice fabricate în ţară sau în curs de asimilare.

Substanţe tensioactive anionice

1. *Esteri alchilfosforici*

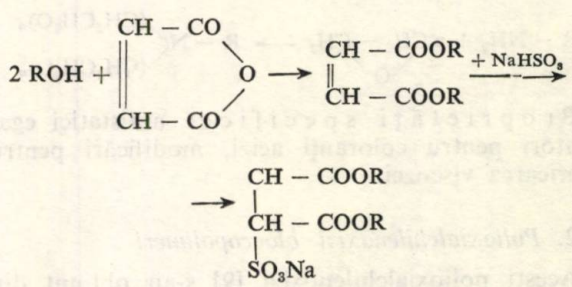
Aceşti esteri [5, 6] s-au obţinut din reacţia alcoolilor superiori, a alcoolilor superiori etoxilaţi, a acizilor etoxilaţi sau a nonilfenolului etoxilat cu pentoxid de fosfor sau oxiclorură de fosfor, conform reacţiei generale:



Proprietăţi specifice: antistatici termostabili, emulgatori pentru diverse domenii, inhibitori de coroziune, destinaţi, în special, produselor auxiliare pentru fabricarea fibrelor sintetice.

2. *Esteri alchilsulfosuccinici*

Aceşti esteri [7] s-au obţinut din reacţia alcoolilor şi alchilfenolilor cu anhidrida maleică:



Proprietăţi specifice: înmuianţi rapizi, emulgatori pentru polimerizare, antistatizanţi, spumanţi, utilizaţi, în special, în industria textilă.

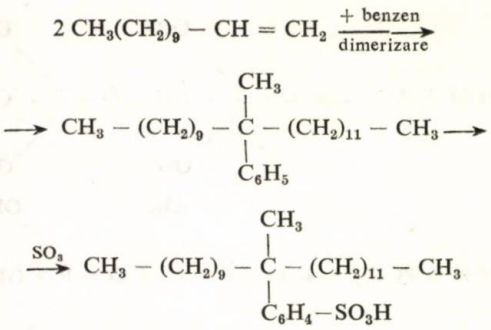
3. *Sulfonaţi de petrol*

Aceşti sulfonaţi [8] s-au obţinut prin sulfonarea unor fracţiuni petroliere grele, în special reziduuri de la distilarea uleiurilor, a motorinelor, cu conţinut ridicat de hidrocarburi aromatice, cu formula generală $R—SO_3Na$; masa moleculară 350—450.

Proprietăţi specifice: reduc tensiunea interfacială a sistemului ţiţei—apă, facilitînd recuperarea terţiară a ţiţeiului.

4. *Acizi sulfonici cu masă moleculară mare*

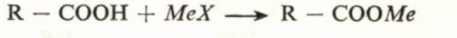
Acizi sulfonici cu masă moleculară mare se obţin din reacţia de alchilare a benzenului cu dimeri de alchene, urmată de sulfonarea nucleului benzenic:



Proprietăţi specifice: sărurile de calciu ale acizilor sulfonici cu masă moleculară mare sînt buni dispersanţi pentru particulele solide ce rezultă la arderile în motoare şi, de aceea, se utilizează ca aditivi ai uleiurilor de motor.

5. *Săpunuri metalice*

S-au obţinut prin reacţia acizilor naftenici sau a acidului 2-etilhexanoic sau stearic cu sărurile metalelor grele:

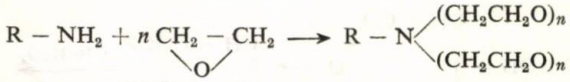


Proprietăţi specifice: stabilizatori termici pentru polimeri, sicativi, auxiliari de aderenţă la cauciuc.

Substanţe tensioactive neionice

1. *Alchilamine polietoxilate*

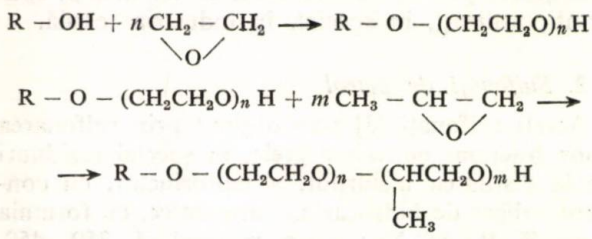
S-au obţinut din reacţia aminelor primare sau secundare cu oxidul de etilenă:



Proprietăţi specifice: antistatici egalizatori pentru coloranţi acizi, modificări pentru fabricarea viscozei.

2. *Polioxialchilenoxizi bloccopolimeri*

Aceşti polioxialchilenoxizi [9] s-au obţinut din reacţia alcoolilor, a glicolilor şi a nonilfenolului cu oxidul de etilenă şi propilenă:

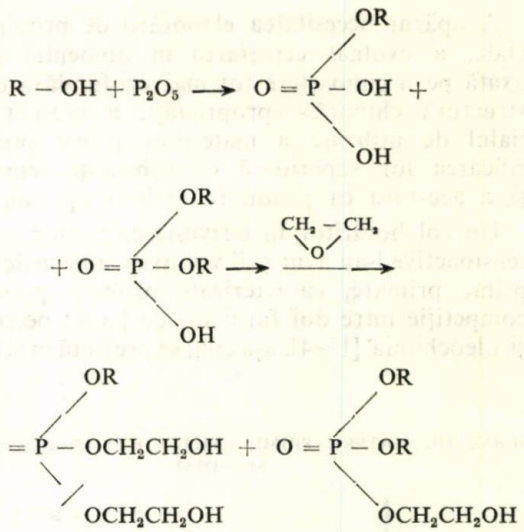


Proprietăţi specifice: lubrifianţi pentru diverse domenii, antispumanţi, emulgatori, dezemulsionaţi pentru petrol.

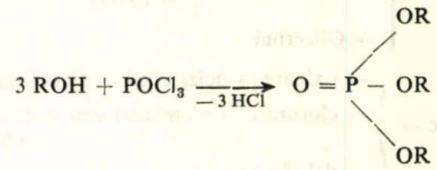
3. *Trialchilfosfaţi*

Se obţin în două variante:

— prin fosfatarea şi polietoxilarea alcoolilor superiori şi nonilfenolului:



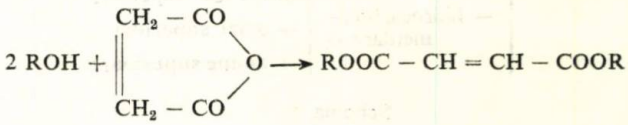
— prin fosfatarea cu oxiclorură de fosfor a alcoolilor superiori şi a nonilfenolului:



Proprietăţi specifice: antistatici compatibili cu substanţe tensioactive neionice, emulgatori pentru polimerizare, aditivi pentru uleiuri.

4. *Esteri maleici*

Esteri maleici s-au obţinut prin reacţia alcoolilor superiori sau a nonilfenolului cu anhidrida maleică:

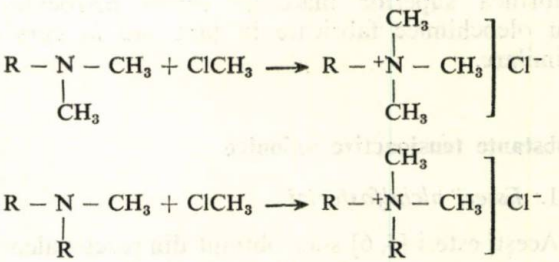


Proprietăţi specifice: antistatici, spumanţi, emolienţi.

Substanţe tensioactive cationice

1. *Săruri cuaternare de amoniu*

Săruri cuaternare de amoniu [10—12] s-au obţinut din reacţia mono- şi dialchilaminelor secundare cu clorură de metil sau benzil:



Proprietăţi specifice: dezinfectanţi, antistatici, emolienţi, egalizatori pentru coloranţi cationici.

2. *Alchilamidopoliamine*

S-au obţinut alchilamidopoliamine [13, 14] din reacţia acizilor graşi cu polietilenpoliamine:

$$R - COOH + H_2N - (CH_2 - CH_2NH)_x - CH_2CH_2NH_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow RCONH - (CH_2 - CH_2NH)_x - CH_2CH_2NHCOR$$

Proprietăţi specifice: emolienţi textili pentru fibre naturale şi sintetice.

Alchilamidopoliaminele se pot valorifica superior obţinîndu-se proprietăţi dirijate, în special, de emoliere, prin reacţia de cuaternizare:

$$R - CONH - (CH_2CH_2NH)_x - CH_2CH_2NHCO - R \longrightarrow$$
$$\xrightarrow{SO_4(CH_3)_2} R - CONH - (CH_2CH_2NH)_x -$$
$$- CH_2CH_2\overset{+}{N}HCO - R]\ SO_4CH_3^-$$
$$\Big|$$
$$CH_3$$

prin care se îmbunătăţesc proprietăţile antistatice.

De asemenea, prin reacţia de metilolare, produsul devine concomitent cu răşini reactive utilizate în tratamente textile pentru neşifonabilitate:

$$RCONH - (CH_2CH_2NH)_x - CH_2CH_2NHCOR \xrightarrow{CH_2O}$$
$$\longrightarrow RCON - (CH_2CH_2NH)_x - CH_2CH_2 - N - COR$$
$$\Big| \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \Big|$$
$$CH_2OH \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CH_2OH$$

3. *Alchilaminoxizi*

S-au obţinut din reacţia alchilaminelor terţiare cu apă oxigenată:

$$R - \underset{\Big|}{\overset{\Big|}{N}} - CH_3 + H_2O_2 \longrightarrow R - \overset{CH_3}{\overset{\Big|}{\underset{\Big\downarrow}{N}}} - CH_3$$
$$CH_3 \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad O$$

Proprietăţi specifice: spumanţi, antistatici.

Grupele prezentate sînt cîteva din noile substanţe tensioactive de sinteză organică fină cercetate şi aplicate sau în curs de aplicare în industrie, care constituie baza de intermediari destinaţi fabricaţiei de produse speciale cunoscute sub denumirea clasică „auxiliari".

Bibliografie

1. STOICA, R., ARITON, A. M. şi TOPORAN, A., Rev. Chim. (Bucureşti) 36, nr. 7, 1985, p. 597.
2. RICHTER, H. J. şi KNAUT, J., Chem. Ind., 38, 1984, p. 131.
3. BERNARD, M., Tenside-Detergents, 25, 1984, p. 29.
4. ANASTASIU, Şt. şi STOICA, R., Rev. Chim. (Bucureşti), 32, nr. 8, 1981, p. 779.
5. DINCĂ, V., BĂDOIU, L. GUŞATU, N., MAURER, E., FAZEKAŞ, P. GEORGESCU, L., TĂTARU, D., SĂNDULESCU, F. şi CRIŞAN, G., Brevet R.S.R. nr. 83308, 1983.
6. DINCĂ, V., BĂDOIU ,L., GUŞATU, N., STOICA, R., GEORGESCU, L. şi MAURER, E., Brevet R.S.R., nr. 90211, 1986.
7. GUŞATU, N., PĂRĂUŞANU, V. şi MAURER, E., Brevet R.S.R., nr. nr. 74119, 1980.
8. IONESCU, P., ANASTASIU, Şt., STOICA, R., ISAC, A., LOTTI, I. şi STANCIU, E., Brevet R.S.R. nr. 82644, 1983
9. PISCUREANU, A., VINCZE, M., MAURER, E. şi STOICA, R., Rev. Chim. (Bucureşti) 35, nr. 12, 1984, p. 1081.
10. MARŞEU, M., STANCIU, I., DRĂGUŢ, E., PUIU, E., LARION, E. şi SZEKELY, G., Brevet R.S.R. nr. 71523, 1979.
11. MARŞEU, M., STANCIU, I., LARION, E. şi DRĂGUŢ, E., Brevet R.S.R. nr. 78778, 1982.
12. DINCĂ, V., BĂDOIU, L., SIMIONESCU, S. şi MARŞEU, M., Brevet R.S.R., nr. 78976, 1982.
13. BĂDOIU, L., DINCĂ, V., MUŢIU, C. şi VINCZE, M., Brevet R.S.R. nr. 82826, 1983.
14. BĂDOIU, L., DINCĂ, V., MUŢIU, C., şi SZEKELY,. Brevet R.S.R. nr. 89940, 1986.

Intrat în redacţie: 3.X.1988

brevete

COMPOZIŢIE ADEZIVĂ PENTRU ETANŞAREA PLĂCILOR ONDULATE DIN AZBOCIMENT

Brevet R.S.R. nr. 93202

Invenţia se referă la o compoziţie adezivă pentru etanşarea plăcilor de azbociment fisurate şi repararea locală a acestora, pe bază de silicat de sodiu şi deşeuri de cenuşă de termocentrală sau pulbere de silice cu adaosuri de întăritori uzuali.

Compoziţia este constituită din 1—2 părţi gr. sticlă solubilă şi 1,8—2,1 părţi gr. amestec de 1:1 în volum cenuşă de termocentrală şi un întăritor ales dintre silice şi o soluţie de silicat de sodiu sau potasiu cu conţinut de componente solide în raport în greutate de 1:3,3:1 faţă de componenta lichidă.

Prin aplicarea compoziţiei conform invenţiei se obţin următoarele avantaje:

— se valorifică deşeurile de cenuşă de termocentrală şi pulberea de silice;

— se obţine o rezistenţă corespunzătoare la compresiune şi gelivitate.

Dosar nr. 119735 Int. Cl.[4]: CO9J 1/02 CO9K 3/10
Data înregistrării: 01.08.85 Titular: Combinatul de îngrăşăminte Chimice Bacău
Data publicării: 30.12.87

COMPOZIŢIE MEDICAMENTOASĂ PENTRU UZ DERMATOLOGIC

Brevet R.S.R. nr. 91512

Invenţia prezintă o nouă compoziţie cu utilizare dermatologică în afecţiunile cutanate, ulcer varicos, ulcere de gambă, cangrene cutanate, plăgi de diatermocoagulare, arsuri chimice şi termice.

Compoziţia conform invenţiei este constituită din o parte în greutate cloramfenicol, 5 părţi extract alcoolic de propelis 30%, 50 părţi propilenglicol, 44 părţi alcool etilic 96%, părţile fiind exprimate în volume. Compoziţia se condiţionează sub formă de aerosoli, prin procedee cunoscute.

Invenţia prezintă avantajul valorificării superioare a propolisului, în urma tratamentului avînd loc epitalizări rapide ale ţesuturilor afectate.

Dosar nr. 118015 Solicitant: Întreprinderea de
Data înregistrării: 18.03.85 Medicamente „Terapia", Cluj-
Data publicării: 30.04.87 Napoca
Int. Cl.[4]: A61K9/12 Titular: Întreprinderea de Medicamente „Biofarm", Bucureşti.

AURELIAN CĂLUȘARU

Expresia matematică nenumerică a structurii și reacțiilor chimice

Codificarea vectorială a stărilor de valență și numărul atomic

C.Z.: 541.124

Prin procedeul de codificare vectorială, este posibilă interpretarea riguroasă a noțiunii de stare de valență. În această lucrare, au fost folosite următoarele cinci componente vectoriale. (1) electroni nepereche (2) electroni pereche, (3) legături simple, (4) legături duble și (5) legături triple. Reprezentarea fiecăreia dintre aceste componente în funcție de numărul atomic constituie o bază de evaluare cantitativă a capacității de combinare a elementelor din sistemul periodic. În acest fel, rezultă proprietățile chimice unice ale atomului de carbon. Acesta are un număr mare de stări de valență (35 de forme), cel mai mare număr de specii radicalice și specii care conțin legături triple și formează un set extins de stări cu legături simple și duble.

By the vectorial encoding method, the accurate interpretation of valence state is possible. In this paper, the following five vectorial components have been used: (1) non-paired electrons, (2) paired electrons (3) simple bonds, (4) double bonds and (5) triple bonds. The representation of each of these components as a function of the atomic number makes possible the quantitative evaluation of the combinatorial capacity of the elements of the periodic table. Therefore, the unique chemical properties of the carbon atom are expressed. It has a great number of valence states (35 forms), the greatest number of radical species and also species containing triple bonds, thus forming an extensive set of states with simple and double bonds.

Метод векторного кодирования создаёт возможность строгой интерпретации понятия валентного состояния. В настоящей работе были использованы следующих пять векторных компонентов: (1) неспаренные электроны, (2) спаренные электроны, (3) простые связи, (4) двойные связи и (5) тройные связи. Представление каждого из этих компонентов в зависимости от атомного номера составляет основу количественной оценки способности элементов периодической системы комбинироваться друг с другом. Таким образом вытекают уникальные химические свойства атома углерода. Этот атом имеет большое количество валентных состояний (35 форм), наибольшее количество радикальных разновидностей и разновидностей содержащих тройные связи и образует широкую гамму состояний с простыми и двойными связями.

Transformarea pe care o suferă specia atomică în cursul unei reacții chimice poate fi exprimată cu ajutorul vectorilor stărilor de valență (*VSV*) [1]. În lucrări anterioare [1, 2], vectorul stării de valență a fost exprimat cu ajutorul a patru componente sub forma *VSV*(*nsdt*), în care *n* este numărul electronilor neparticipanți, *s* — numărul legăturilor simple, *d* — numărul legăturilor duble, iar *t* — numărul legăturilor triple.

Pentru studiul efectuat în cadrul acestei lucrări a rezultat că numărul total al electronilor neparticipanți nu reprezintă o mărime concludentă, fapt pentru care trebuie să se facă distincția între electronii nepereche (*u*) și electronii pereche (*p*). În acest fel, vectorul stării de valență se scrie sub forma *VSV*(*upsdt*). Prin această separare se pot distinge speciile radicalice de speciile nucleofile, un aspect esențial pentru caracterizarea naturii speciei chimice, a intermediarilor de reacție și a mecanismului de reacție însuși.

Dr. ing. AURELIAN CĂLUȘARU, ICECHIM — București.

Din reprezentarea vectorilor stărilor de valență a elementelor în funcție de numărul atomic, care se studiază în această lucrare, au rezultat implicații importante pentru înțelegerea proprietăților combinatorii unice ale atomului de carbon, atît pentru chimia organică, cît și pentru chimia vieții.

În cazul structurilor materiei vii, bazată în principiu pe combinațiile unui element anumit, au rezultat două aspecte de o semnificație specială, anume energetica formării și ruperii legăturilor chimice și capacitatea de combinare a elementului considerat. Aceste criterii pot servi ca bază pentru a demonstra că numai o chimie bazată pe carbon poate forma combinațiile din care se compun țesuturile vii. Este interesant sub acest aspect faptul că mulți compuși ai carbonului sînt stabili chiar în condițiile metastabilității legăturilor sau a instabilității termodinamice a acestora [3, 4]. Reactivitatea slabă a compușilor saturați ai carbonului este motivul principal al acestei stabilități. Din acest motiv, în organismele vii un compus poate să subsiste mult timp pînă ce se produce o transformare specifică prin acțiunea enzimelor. Pe de altă parte, există valori apropiate pentru legă-

turile C—C, C—N, C—O şi C—H sau alte legături ale carbonului. Situaţia este diferită în cazul siliciului pentru care legăturile similare au valori diferite ale energiei de formare. Unul dintre aspectele cele mai caracteristice ale simbolismului matematic ia în consideraţie interpretarea nouă a stărilor de valenţă (*SV*) ca o configuraţie a electronilor din păturile exterioare ale speciilor atomice în moleculă. În acest fel, orice formă structurală a atomului în cadrul unei structuri moleculare poate fi codificată, aşa cum s-a arătat [1, 2] ca un vector cu cinci componente al stării de valenţă (*VSV*). Este un fapt evident că factorii corelaţi cu proprietăţile de combinare a atomului trebuie luaţi în consideraţie în legătură cu capacitatea unui element de a forma un număr foarte mare de compuşi ca elemente constitutive ale materiei vii. În acest fel, se poate înţelege mai bine de ce atomul de carbon joacă cel mai important rol în constituţia ţesuturilor vii.

Pe baza setului de combinaţii ale fiecărui element chimic s-a găsit că nu pot exista mai mult de 139 *SV* diferite, dacă se consideră o specie atomică în general [1, 2, 4, 5]. Dintre acestea, doar o parte se poate atribui unei specii atomice individuale.

În lucrare s-a stabilit corelaţia dintre componentele *VSV* şi numărul atomic, găsindu-se date numerice asupra variaţiei structurilor pe baza numărului electronilor nepereche şi pereche, a legăturilor simple, duble şi triple. Din aceste corelaţii au rezultat date consistente pe baza cărora se pot interpreta aspectele fundamentale care pot să explice multiplicitatea combinaţiilor din chimia organică şi posibilitatea compuşilor carbonului de a constitui componenţi ai materiei vii.

1. Variaţia capacităţii de combinare cu numărul atomic

Cu ajutorul interpretării vectoriale a stărilor de valenţă este posibil să se exprime cantitativ starea chimică a oricărei specii atomice în cadrul unei structuri moleculare. Folosind stările de valenţă ale elementelor individuale este posibil să se coreleze fiecare componentă a *VSV* cu numărul atomic şi, în acest fel, să se exprime cantitativ capacitatea de combinare a elementelor chimice. Dar este, de asemenea, important să se considere numărul total al tipurilor posibile de combinare şi variaţia acestora cu numărul atomic, după cum se arată în figura 1. S-au luat aici în consideraţie primele 36 de elemente, de asemenea, iodul şi xenonul.

Aspectul cel mai caracteristic este variaţia periodică a *SV* în funcţie de numărul atomic (*NA*). Această periodicitate este scoasă în evidenţă de intervalul dintre două argonide învecinate, unde apar picuri bine definite pe care se situează valorile maxime ale *VSV*. Este, însă, de importanţă specială să se ia în consideraţie hidrogenul, care, avînd un singur electron din doi posibili, apare ca o specie izolată în zona care precede atomul de heliu. Evident, un singur punct nu poate forma un pic, dar, din punctul de vedere al comportării, hidrogenul are întotdeauna proprietăţile elementelor de vîrf ale picurilor care urmează la valori mai mari ale numărului atomic.

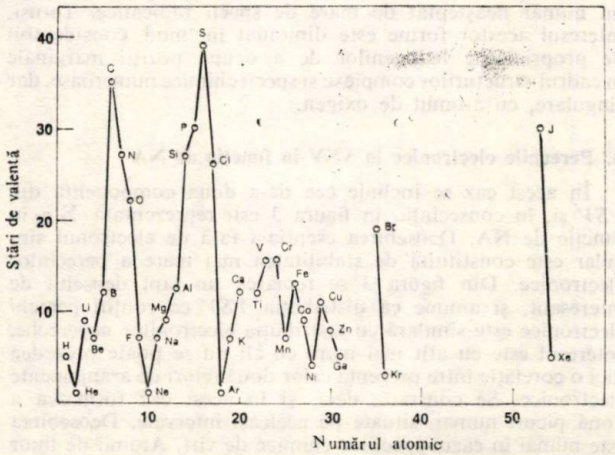


Fig. 1. Numărul stărilor de valenţă în funcţie de numărul atomic.

Acest singur electron al hidrogenului poate fi transferat unui alt atom, cînd se formează o legătură ionică, dar poate fi pus, de asemenea, în comun cu un alt atom, caz în care hidrogenul se leagă de atomul considerat printr-o legătură covalentă. Este de remarcat faptul că, în această situaţie, stările chimice ale hidrogenului sînt simetrice; dar, în plus faţă de cele două legături menţionate, acest element poate să formeze legături de hidrogen care au un rol esenţial în procesele vieţii. Sub forma legăturilor covalente cu atomul de carbon, prezente într-un compus chimic, acesta dispune de un element structural prin care se conferă proprietăţi hidrofobe în procesul interactiv cu structura cvasicristalină a apei. În biologie această proprietate este foarte importantă, deoarece regiunea de solvatare joacă rolul esenţial în aranjarea dispoziţiei sterice a enzimelor şi acizilor nucleici, conferindu-le specificitatea în căile de reacţie care se produc în ţesuturile vii.

Între heliu şi neon apare primul pic propriu-zis, care este iniţiat de atomii Li, Be şi B. Aceste elemente nu formează în mod obişnuit structuri ramificate şi de aceea numărul stărilor de valenţă pe care le posedă rămîne totdeauna redus. Valori mari ale numărului de *SV* au trei elemente: C cu 35 *SV*, N cu 28 *SV* şi O cu 22 *SV*. Este de remarcat că acestea sînt elementele principale care formează atît compuşii organici, cît şi structurile biologice. Carbonul este deci situat în vîrful picului. Ultimul element din perioadă este F, care, spre deosebire de alţi halogeni, are un număr redus de *SV*. Dacă se adaugă hidrogenul la aceste trei elemente cu valori mari ale *SV*, şi anume la C, N, O, atunci se obţin elementele principale care formează ţesuturile vii.

Urmează intervalul dintre Ne şi Ar, unde există un alt pic în care atomul de sulf este situat în vîrf cu 39 *SV* posibile şi, în consecinţă, cu 4 *SV* mai mult decît carbonul. Acest fapt este neaşteptat, întrucît atomul de carbon stă la baza chimiei organice, unde, pînă în prezent, s-au catalogat şapte milioane de compuşi. Rezultă de aici că nu orice configuraţie electronică este potrivită pentru formarea unui număr mare de compuşi şi, în consecinţă, numărul de *SV* singur nu este factorul determinant în formarea de structuri variate. Un factor important sub acest aspect este reprezentat de reactivitatea speciei chimice, de capacitatea de formare a lanţurilor moleculare de orice lungime, ca şi de posibilitatea de a forma vectori atomici cu alte elemente avînd un număr mare de *SV*, în special N şi O. Faţă de elementele primului pic, elementele picului al doilea rămîn cu o capacitate de combinare mai mică, deoarece atomii de Si, P şi S nu se pot combina împreună pentru a forma compuşi numeroşi şi, de aceea, o chimie de tipul celei organice nu este posibilă pe baza acestor elemente.

Este de notat, de asemenea, asimetria celui de-al doilea pic, deoarece atomul de sulf din vîrf nu se mai găseşte la jumătatea perioadei dintre Ne şi Ar, ci este deplasat în partea dreaptă. Şi în acest caz, elementele cu care începe creşterea picului, anume Na, Mg şi Al, nu formează structuri ramificate şi nici legături de tip peptidic. În acest fel, numărul compuşilor ce se pot forma scade în mod considerabil. Perioada a doua se termină cu atomul de Cl.

Din punctul de vedere al chimiei organice şi, mai ales, al chimiei substanţelor de interes biologic, elementele celui de-al doilea pic nu pot forma sisteme structurale similare cu carbonul. Totuşi, prezenţa acestor elemente în diversificarea structurilor şi funcţiilor chimice caracteristice joacă un rol esenţial. Viaţa nu ar fi totuşi posibilă dacă cel de-al doilea pic nu ar împrumuta elementele sale primului pic. Din acest punct de vedere, elementele cele mai caracteristice sînt P şi S, care corespund atomilor de N şi O. Siliciul nu joacă un rol important în structurile vii.

Deşi toţi aceşti atomi tind să formeze octete electronice, stratul al treilea exterior nu este complet ocupat cînd se formează aceste octete, deoarece există în acest caz cinci orbitali 3*d*. Acesta este motivul principal care face, însă, indispensabilă participarea P şi S în structura ţesuturilor vii.

Perioada dintre Ar şi Kr conţine, de asemenea, un pic al numărului global al stărilor de valenţă, dar numărul elementelor din acest interval este de 18, deoarece Kr are *NA* = 36. Elementele din această zonă au un caracter predominant metalic, nefiind adecvate sub aspectul posibilităţii de formare a unui număr mare de compuşi; se formează cu precădere ioni separaţi, grupe de margină şi aproape deloc structuri ramificate. În structurile biologice aceste elemente

participă în cantităţi extrem de mici cu un rol nu întotdeauna suficient de bine precizat.

2. Stările de valenţă radicalice în funcţie de NA

În *VSV* prima componentă este, după cum s-a arătat, electronul nepereche, care, atunci cînd este prezent într-o specie chimică, îi conferă acesteia calitatea de radical. Reactivitatea înaltă a speciilor radicalice prezintă o importanţă deosebită în propagarea unor trepte intermediare de reacţie şi este factorul determinant în etapele prin care se poate produce această reacţie. Ca regulă generală specia radicalică este puţin stabilă şi, de aceea, are rolul de intermediar instabil într-o transformare chimică care decurge în trepte. În orice caz, tranziţia de la o *SV* la alta implică în mod obligatoriu o regrupare a electronilor care, foarte des, implică un intermediar instabil radicalic. Din acest motiv, cu cît numărul *SV* radicalice este mai mare, cu atît există mai multe posibilităţi pentru specia chimică de a reacţiona pe căi diferite şi aceasta măreşte în mare măsură numărul căilor de reacţie, dar şi al structurilor posibile.

În cazul unui element, prin codificarea cu ajutorul *VSV*, se pune în evidenţă totalitatea speciilor radicalice care se pot forma, în special, sub forma intermediarilor instabili de reacţie. Aceste formre reprezintă informaţia indispensabilă pentru stabilirea treptelor de reacţie de tip colhom [6]. Variaţia primei componente a *VSV* în funcţie de numărul atomic este arătată în figura 2. În această figură se remarcă existenţa a două picuri bine conturate. Şi în acest caz este de importanţă deosebită să se ţină seamă şi de atomul H, care are proprietăţile unui element de vîrf al unui pic virtual. Cu o valoare maximă în vîrful primului pic propriu-zis se află atomul de carbon cu 12 specii radicalice. Urmează N cu 11 şi O cu 7 forme structurale care conţin un electron nepereche. Ultimul element din perioadă cu numai 3 *VSV* radicalice este fluorul.

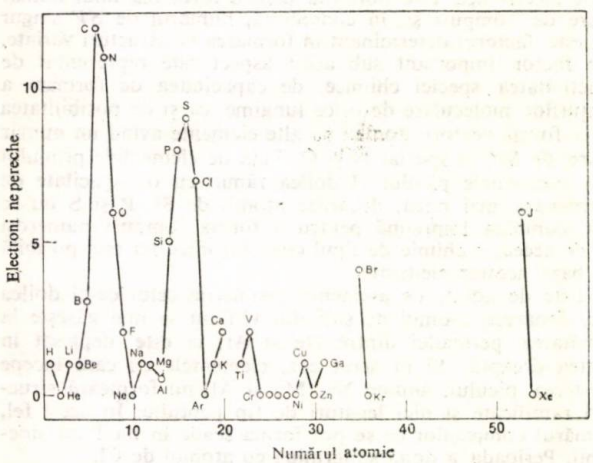


Fig. 2. Componentele electronilor nepereche în vectorii stărilor de valenţă în funcţie de numărul atomic.

Este uşor să se înţeleagă importanţa formelor radicalice în diversitatea căilor după care se pot produce reacţiile chimice în care participă forme ale unei specii chimice determinate. Graficul din figura 2 arată că atomul de C deţine cel mai mare număr de *VSV* ce conţin electroni nepereche. Activitatea deosebită a speciilor radicalice este direct corelată cu stabilitatea lor, şi din acest motiv asemenea forme au un rol principal în iniţierea şi propagarea transformărilor chimice în trepte. Dar acest record al numărului de forme radicalice posibile face din carbon un element care poate răspunde acelor condiţii datorită cărora se asigură procesul de evoluţie şi chiar producerea însăşi a primelor forme de viaţă. Combinaţiile extrem de complexe care constituie materia vie se pot forma cu condiţia unei largi disponibilităţi de specii chimice cu o reactivitate înaltă; indiferent unde şi cînd a apărut prima formă de viaţă, acest proces nu se putea produce decît în condiţiile unui număr suficient de mare de specii variate şi în acelaşi timp reactive. Această circumstanţă a fost asigurată, de fapt, prin marea varietate de structuri bazate pe compuşi ai carbonului care joacă rolul de precursori în moleculele ţesuturilor vii de mare complexitate. Pornind de la această idee, s-au efectuat experienţe de laborator care să simuleze condiţiile existente din fazele timpurii ale evoluţiei planetei noastre [7]. Aceste experienţe nu au putut fi, însă, realizate în aşa fel încît să se formeze nucleotide, dar este neîndoelnic faptul că pentru această formare este necesară o cale de reacţie mai complexă şi mai selectiv dirijată. În orice caz, condiţia reactivităţii înalte şi a prezenţei unei mari varietăţi de structuri rămîne o condiţie obligatorie pentru compunerea acelor structuri complexe care formează pe planul molecular suportul necesar materiei animate. Figura 2 arată în mod evident că atomul de carbon este capabil să formeze cea mai mare varietate de structuri radicalice şi nici un alt element din sistemul periodic nu deţine aceleaşi performanţe.

Dacă apariţia vieţii este un fenomen dirijat de considerente probabilistice, în care şansa de coliziune a speciilor reactive ar juca rolul esenţial, atunci poziţia de vîrf (fig. 2) a atomului de carbon face din acesta elementul cel mai potrivit pentru formarea materiei vii. Pe de altă parte, numărul foarte mare al *SV* arătat în figura 1 dă posibilitatea formării unei varietăţi largi de compuşi chimici prin care se poate înmagazina o cantitate foarte mare de informaţie [8]. Sub acest aspect, combinaţiile carbonului sînt unice ca număr şi varietate printre structurile chimice. Se consideră în acest context că, în ultimă instanţă, viaţa înseamnă o autoreproducere de informaţie; fiind vorba de o complexitate foarte mare, diversitatea deosebită a compuşilor carbonului îndeplineşte în mod unic această condiţie de stocare şi transmitere a informaţiei pe care o implică apariţia, menţinerea şi evoluţia proceselor vitale.

Este interesant că elementele principale ale vieţii deţin întotdeauna valori ridicate în privinţa capacităţii de combinare. Astfel, azotul se apropie de carbon sub aspectul formării speciilor radicalice şi se poate înţelege în acest fel rolul deosebit pe care îl deţine această specie chimică în procesele vitale. Azotul este indispensabil în formarea aminoacizilor, purinelor şi pirimidinelor. Un rol deosebit îl au, de asemenea, legăturile de tip peptidic pe care azotul le formează cu carbonul.

Pe panta descendentă a primului pic al formelor radicalice urmează oxigenul, care formează şapte asemenea forme. În această situaţie, atît azotul, cît şi oxigenul, în combinaţie cu atomul de carbon, pot contribui într-o măsură apreciabilă la o diversificare a formelor radicalice, dacă se consideră vectorii atomici (C,N) şi (C,O). Aceşti vectori atomici la care se mai poate adăuga încă şi (C,C) sînt cuplurile atomice de bază ale structurii ţesuturilor vii.

Picul următor dintre Ne şi Ar este format de speciile chimice Si, P, S şi Cl. Ca şi în cazul numărului formelor de valenţă (fig. 1), atomul de S deţine poziţia de vîrf. Spre deosebire de elementele primului pic, elementele celui de-al doilea pic nu pot forma vectori atomici cu trepte intermediare variate sau numeroase. Dar se poate înţelege că atît numărul mare al *SV*, cît şi acela al formelor radicalice fac din atomul de S un partener interesant pentru vectorii atomici (C,S) şi (N,S).

Din figura 2 rezultă, de asemenea, că halogenii formează un număr neaşteptat de mare de specii radicalice. Totuşi, interesul acestor forme este diminuat în mod considerabil de proprietăţile halogenilor de a ocupa poziţii marginale în cadrul structurilor complexe şi specii chimice numeroase, dar singulare, cu atomul de oxigen.

3. Perechile electronice în VSV în funcţie de NA

În acest caz se include cea de-a doua componentă din *VSV* şi, în consecinţă, în figura 3 este reprezentată Σp_i în funcţie de NA. Deosebirea esenţială faţă de electronul singular este constituită de stabilitatea mai mare a perechilor electronice. Din figura 3 se remarcă un fapt deosebit de interesant, şi anume că distribuţia *VSV* ce conţin perechi electronice este similară cu distribuţia electronilor nepereche. Interesul este cu atît mai mare cu cît nu se poate prevedea nici o corelaţie între prezenţa celor două feluri de aranjamente electronice. Se constată, deci, şi în acest caz formarea a două picuri numai, situate pe aceleaşi intervale. Deosebirea este numai în cazul speciilor chimice de vîrf. Atomii de fluor şi clor au valori de vîrf mai mari, deoarece păturile electronice exterioare în număr de şapte ale halogenilor oferă posibilităţi multiple de regrupare. Din acest motiv, atomii de

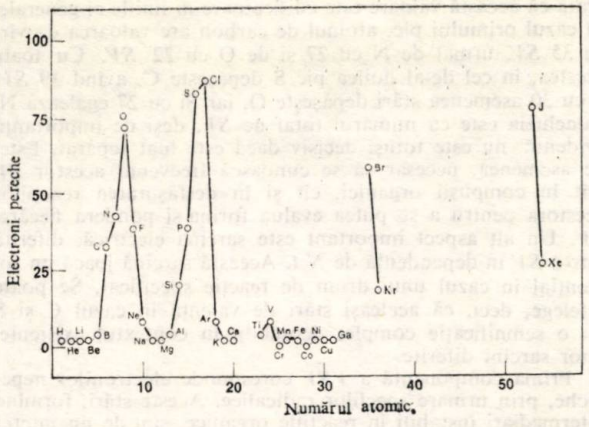


Fig. 3. Componentele electronilor pereche în vectorii stărilor de valenţă în funcţie de numărul atomic.

Br şi I au indici mari pentru electronii pereche, dar, neputînd forma structuri ramificate, rămîn pe poziţii de margină.

Un caz interesant în privinţa electronilor pereche, care face excepţie de la regula generală, este posibilitatea atomului de oxigen ca în formă moleculară să se comporte ca o specie biradicalică. În mod formal, oxigenul molecular are un număr par de electroni neparticipanţi, dar, în această moleculă, doi dintre electroni rămîn nepereche din cauza spinilor opuşi. Aceşti electroni separaţi conferă moleculei de oxigen o activitate chimică mai mare şi îi micşorează totodată energia de disociere. În acelaşi timp, această proprietate uşurează participarea electronilor la legături cu alţi atomi, şi, de aici, rezultă legăturile covalente puternice pe care le formează de obicei oxigenul. Foarte importantă este reacţia acestui atom cu hidrogenul, prin care se formează apa cu degajare foarte puternică de energie şi aceasta reprezintă chiar sursa de alimentare principală a organismelor vii cu energie chimică.

Perechea electronică neocupată constituie o posibilitate de ataşare a unei specii deficitare în electroni, proces prin care este posibil să se formeze o legătură chimică. Această legare este favorizată de sarcina electrică pozitivă a speciei care se ataşează. În acest fel se poate forma fie o legătură covalentă, fie o legătură coordinativă. Este şi în acest caz necesar să se respecte formele posibile de valenţă ale elementelor care se asociază. Această cale de reacţie nu este cea mai reactivă şi chiar elementele de vîrf din figura 3 nu participă în mod predominant pe această cale la transformările chimice.

Figura 3 arată în mod sugestiv ce elemente trebuie să intre în constituţia grupelor chimice pentru a conferi acestora proprietăţi de coordinaţie.

4. Indicile legăturilor simple în funcţie de NA

În *VSV*, componenta a treia se referă la numărul legăturilor simple covalente, formate cu participarea a doi electroni. Toate aceste componente au fost însumate şi reprezentate grafic în funcţie de *NA*, obţinîndu-se astfel diagrama din figura 4. Se poate remarca fără dificultate analogia dintre această figură şi figura 1, ceea ce arată că în numărul total al stărilor de valenţă un rol preponderent revine numărului de legături simple care sînt incluse în *VSV*. Considerentele discutate în secţiunea 1 se potrivesc, deci, şi în cazul figurii 1. Dar din figura 3 rezultă că aici cele trei picuri, cu atomii de vîrf C, S şi V, au o înălţime comparabilă. Ies în evidenţă, de asemenea, trei grupări formate din cîte trei atomi, şi anume (V, Cr, Mn), (Fe, Co, Ni) şi (Cu, Zn, Ga), în care primele specii atomice au valori mari, iar ultimele valori mult mai mici ale indicelui de pe axa ordonatelor. Componenta a treia a *VSV* caracterizează în cea mai mare măsură proprietăţile de combinare chimică a unei specii atomice.

5. Indicile legăturilor duble în funcţie de NA

Figura 5 a fost întocmită prin reprezentarea $\Sigma\, d_i$ în funcţie de *NA*. Ca şi în cazul legăturilor simple, apar şi în acest caz trei picuri. Este important, însă, să se noteze că, în mod similar cu electronii nepereche şi pereche, nici în acest caz

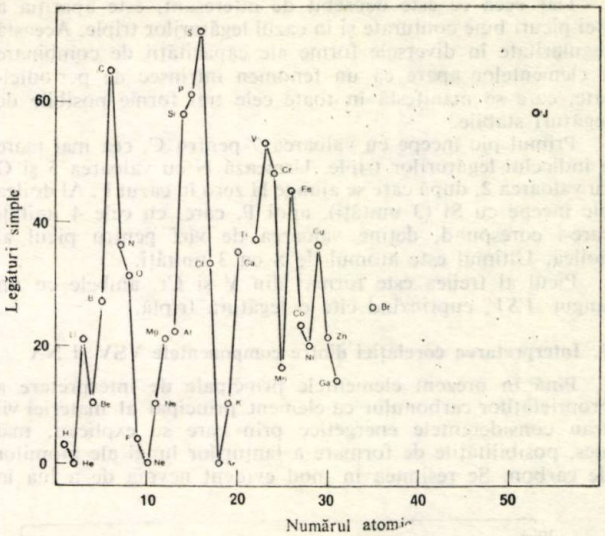


Fig. 4. Componentele legăturilor simple în vectorii stărilor de valenţă în funcţie de numărul atomic.

nu se poate stabili o corelaţie între frecvenţa legăturilor simp'e şi a celor duble. Este vorba, deci, de două variabile independente, care însă variază în mod similar în funcţie de numărul atomic. În cazul picului numit al elementelor vieţii, valoarea indicelui legăturilor duble creşte brusc de la Be la B cu 5 unităţi, pentru a ajunge la valoarea de vîrf a C cu 13 asemenea unităţi. Mai departe, indicile dublelor legături scade la 11 pentru N, 7 pentru O şi 1 pentru F. Atomul de Al iniţiază cel de-al doilea pic cu valoarea 3, urmează Si cu 13 unităţi, egalînd atomul de C, apoi P cu 17 unităţi şi S cu 28 de unităţi, reprezentînd valoarea cea mai mare a indicelui legăturilor duble; atomul de clor este în vecinătate (27 de unităţi), dar mai departe acest indice scade la zero pentru Ar. Picul al treilea conţine elemente cu caracter pregnant metalic, cu valori sub 10 unităţi. Din această figură rezultă că elementul vieţii, deci C, are pentru indicele legăturilor duble valori mai mici decît trei elemente din picul al doilea, care poate fi denumit picul de împrumut al primului. Aceasta este o dovadă că în structurile ţesuturilor vii ponderea legăturilor duble în *VSV* este cu mult mai mică decît în toate celelalte cazuri. Sînt suficiente deci 13 unităţi, aşa cum se constată în cazul carbonului, iar valoarea de 28 din cazul S este excedentară, neputînd contribui la creşterea numărului de compuşi chimici care pot să rezulte prin intermediul *VSV* cu valori mari ale celei de-a patra componente. Aceeaşi situaţie există în cazul halogenilor unde posibilitatea de a forma compuşi variaţi prin dispunerea structurală a dublelor legături este şi mai mică.

6. Indicele legăturilor triple în funcţie de NA

Ca şi în cazurile precedente, s-a reprezentat $\Sigma\, t_i$ în funcţie de *NA* (fig 6). Indicele de pe axa ordonatelor are în acest caz valorile cele mai mici, indicînd frecvenţa redusă a triplelor legături în cazul structurilor chimice.

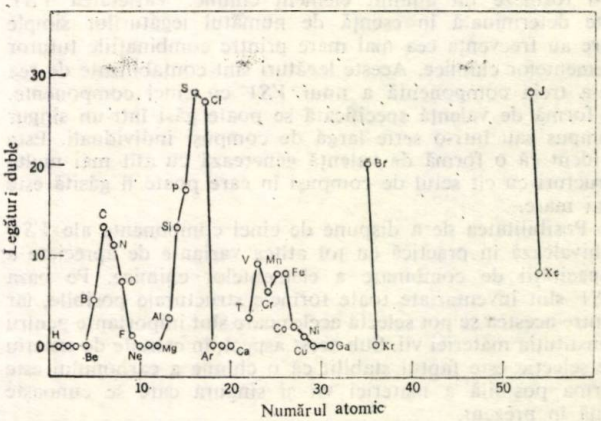


Fig. 5. Componentele legăturilor duble în vectorii stărilor de valenţă în funcţie de numărul atomic.

Dar ceea ce este deosebit de interesant, este apariţia a trei picuri bine conturate şi în cazul legăturilor triple. Această regularitate în diversele forme ale capacităţii de combinare a elementelor apare ca un fenomen intrinsec de periodicitate, care se manifestă în toate cele trei forme posibile de legături stabile.

Primul pic începe cu valoarea 7 pentru C, cea mai mare a indicelui legăturilor triple. Urmează N cu valoarea 5 şi O cu valoarea 2, după care se ajunge la zero în cazul F. Al doilea pic începe cu Si (3 unităţi), apoi P, care, cu cele 4 unităţi care-i corespund, deţine valoarea de vîrf pentru picul al doilea. Ultimul este atomul de S cu 3 unităţi.

Picul al treilea este format din V şi Cr, ambele cu un singur *VSV*, cuprinzînd cîte o legătură triplă.

7. Interpretarea corelaţiei dintre componentele VSV şi NA

Pînă în prezent elementele principale de interpretare a proprietăţilor carbonului ca element principal al materiei vii erau considerentele energetice prin care se explicau, mai ales, posibilităţile de formare a lanţurilor lungi ale atomilor de carbon. Se resimţea în mod evident nevoia de a lua în

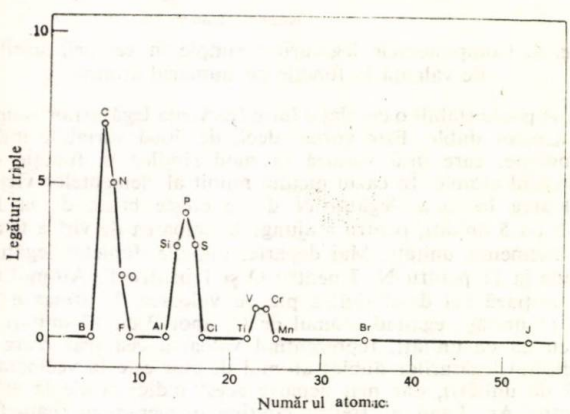


Fig. 6. Componentele legăturilor triple în vectorii stărilor de valenţă în funcţie de numărul atomic.

consideraţie capacitatea de combinare a elementelor, dar pe baza concepţiei vechi asupra stării de valenţă, foarte săracă în informaţie, nu exista practic nici o diferenţă între multe dintre elementele-congeneri ale sistemului periodic. Diversificarea considerabilă a noţiunii stării de valenţă, prin codificarea tuturor formelor de grupare a electronilor în diverse moduri structurale, reprezintă o bază cantitativă, şi în acelaşi timp bogată în informaţie specifică, pentru evaluarea cantitativă a capacităţii de combinare a tuturor elementelor chimice. Electronii neparticipanţi, atît sub formă nepereche, cît şi sub forma perechilor, oferă un criteriu riguros de apreciere a posibilităţii de desfăşurare în trepte elementare a unor reacţii globale complexe.

Capacitatea de combinare, exprimată prin numărul şi natura *SV* oferă posibilităţi determinate cantitative de a se putea prevedea numărul de compuşi chimici pe care poate să-i formeze un anumit element chimic. Varietatea *VSV* este determinată în esenţă de numătul legăturilor simple care au frecvenţa cea mai mare printre combinaţiile tuturor elementelor chimice. Aceste legături sînt contabilizate de cea de-a treia componentă a unui *VSV* cu cinci componente. O formă de valenţă specificată se poate găsi într-un singur compus sau într-o serie largă de compuşi individuali. Este evident că o formă de valenţă generează cu atît mai multe structuri cu cît setul de compuşi în care poate fi găsită este mai mare.

Posibilitatea de a dispune de cinci componente ale *VSV* echivalează în practică cu tot atîtea variante de apreciere a capacităţii de combinare a elementelor chimice. Pe baza *VSV* sînt inventariate toate formele structurale posibile, iar dintre acestea se pot selecta acelea care sînt importante pentru constituţia materiei vii. Sub acest aspect, în calitate de criteriu de selecţie este faptul stabilit că o chimie a carbonului este forma posibilă a materiei vii şi singura care se cunoaşte pînă în prezent.

Numărul total al stărilor de valenţă, determinat în special de suma componentelor corespunzătoare legăturilor simple, arată că această valoare este edificatoare în liniile ei generale. În cazul primului pic, atomul de carbon are valoarea de vîrf de 35 *SV*, urmat de N cu 27 şi de O cu 22 *SV*. Cu toate acestea, în cel de-al doilea pic S depăşeşte C, avînd 39 *SV*, P cu 30 asemenea stări depăşeşte O, iar Si cu 27 egalează N. Concluzia este că numărul total de *SV*, deşi de importanţă evidentă, nu este totuşi decisiv dacă este luat separat. Este, de asemenea, necesar să se cunoască frecvenţa acestor *SV* atît în compuşii organici, cît şi în desfăşurarea reacţiilor acestora pentru a se putea evalua forma şi pondera fiecărei *SV*. Un alt aspect important este sarcina electrică, diferită într-o *SV* în dependenţă de *NA*. Această sarcină joacă un rol esenţial în cazul unui drum de reacţie specificat. Se poate înţelege, deci, că aceleaşi stări de valenţă în cazul C şi S au o semnificaţie complet deosebită în contextul existenţei unor sarcini diferite.

Prima componentă a *VSV* corespunde electronilor nepereche, prin urmare speciilor radicalice. Aceste stări, formînd intermediari instabili în reacţiile organice, sînt de un interes deosebit pentru reacţiile chimice produse în procesele vieţii, aşa cum s-a arătat pe larg în secţiunea a doua. Starea de valenţă a speciilor radicalice joacă un rol decisiv pentru proprietăţile unui element chimic care prezintă interes pentru structura ţesuturilor vii. Aici atomul de C deţine recordul absolut.

Al doilea component al *VSV* corespunde electronilor pereche. Rolul acestor perechi pentru unele tipuri de legături chimice este evident. Totuşi, se poate aştepta ca acest parametru să aibă o valoare ridicată pentru elementele cu mai mulţi electroni în straturile exterioare. Figura 3 arată în mod clar această diferenţă. Concluzia este că numai un număr mic de *SV* cu perechi electronice are un interes definit în frecvenţa structurilor complexe şi a căilor de reacţie. Aceasta se poate dovedi prin valoarea mică a acestei componente în cazul atomului de C, care deţine în acest caz abia al nouălea loc printre elementele chimice.

În cazul legăturilor simple, indicele 65 al C este depăşit doar de S, care are indicele 71. Toate celelalte elemente au valori mai mici ale acestui indice.

Componenta care corespunde legăturilor duble în *VSV* conţine atomul de carbon în vîrful primului pic, egalat de Si şi depăşit de cinci elemente: P, S, Cl, Br, I. Acest rezultat nu s-ar fi putut intui în cadrul vechii concepţii despre starea de valenţă. Totuşi, în acest caz, o importanţă deosebită o are capacitatea de a forma o dublă legătură între doi atomi ai aceleiaşi specii, care este avantajul principal al atomului de C.

În cazul ultimului component al *VSV*, corespunzînd legăturilor triple, atomul de C deţine din nou recordul absolut, un avantaj dublat de frecvenţa legăturilor triple stabile între doi atomi de carbon.

Metoda *VSV* are caracteristica de a se referi la o singură specie atomică şi, prin aceasta, reprezintă modalitatea cea mai simplă de interpretare structurală a posibilităţii de combinare chimică. Acesta este singurul procedeu prin care se poate evalua capacitatea unei specii chimice de a forma structuri variate, de asemenea modalităţile prin care poate să se desfăşoare o reacţie chimică. Cu ajutorul acestei metode a fost posibil să se găsească un criteriu cantitativ de intercomparare a proprietăţilor combinatorii ale tuturor elementelor chimice, o problemă de importanţă evidentă pentru înţelegerea mai profundă şi mai completă a elementelor structurale şi a dinamicii reacţiilor chimice.

Bibliografie

1. CĂLUŞARU, A., Rev. Chim. (Bucureşti), **38**, 1987, p. 965.
2. KRATOCHVIL, M., Chem. Listy, **77**, 1983, p. 225.
3. EDSOLL, J. T. şi WYMAN, J., „Biophysical Chemistry", I, Academic Press, New York, 1958.
4. SIDGWICK, W. V., „The Chemical Elements and their Compounds" I şi II, Oxford University Press, Oxford, 1950.
5. CĂLUŞARU, A., „Representation of Chemical Structures by Matrices and Computer Algorithms", Chap. 32, in: „Heat and Mass Transfer", 3 (N. P. Cheremisinoff Editor), Gulf Publishers, New Jersey, 1988, p. 1 197.
6. CĂLUŞARU, A., Rev. Chim. (Bucureşti), **38**, 1987, p. 869; Căluşaru, A. şi Apostol, M., Rev. Roumaine Chim., 39, 1988, p. 25.
7. FOX, S. W. şi DOZE, K., „Molecular Evolution and Origin of Life", 2nd edn., Marcel Dekker, New York, 1977.
8. NEDHAM, A. E., „The Uniqness of Biologic Materials", Pergamon Press, New York, 1965.

Intrat în redacţie: 6.X.1988

RODICA VÎLCU
VASILE BĂRBÎNȚĂ
ION GĂINAR
TRAIAN SAVA

O nouă metodă pentru evaluarea neomogenității chimice a polimerilor

C.Z.: 678.074:541.6

Principiul metodei constă în reconstituirea întregii structuri a unui copolimer, pe baza datelor referitoare la sinteza sa și a relațiilor existente între structura copolimerului format și cinetica procesului de copolimerizare. În acest scop se utilizează o fracție determinată cantitativ prin metoda trasoare, singura capabilă să permită evaluarea transferurilor de masă la echilibrul de separare a fracțiilor. În scopul verificării acestei idei originale, au fost sintetizați cinci copolimeri, având drept component comun clorura de viniliden, care permite mascarea cu Cl^{36}, ceilalți componenți fiind stirenul, metacrilatul de metil și acrilonitrilul. Metoda de calcul, expusă în detaliu sub forma unui program pe calculator, se bazează pe relația existentă între structura copolimerului, entropie și teoria informației. Rezultatele obținute certifică consistența metodei propuse, structura copolimerilor sintetizați fiind reprodusă cu minimum de erori.

The method consists of the reconstruction of the whole structure of a copolymer from the data concerning its synthesis as well as from the relationship between the structure of the obtained copolymer and the copolymerization kinetics. In order to perform this task, a fraction quantitatively determined by the tracer method is used as the only one allowing the evaluation of the mass transfer at the equilibrium separation of the fractions. In order to check these original ideas, five copolymers with vinylidene chloride as a common component have been synthesized, the other components being the styrene, the methyl metacrylate and the acrylonitrille. The vinylidene chloride allows the masking with Cl^{36}. The calculation method presented in detail as a computer programme is based on the relationship among the structure of the copolymer, the entropy and the information theory. The obtained results ratify the method, the structure of the synthesized copolymers being correctly reproduced.

Принцип метода состоит в полном воссоздании структуры сополимера на основе данных относительно ситеза, а также соотношений, существующих между структурой образовавшегося сополимера и кинетикой процесса сополимеризации. С этой целью используют фракцию, количественно определённую при помощи метода мечения, являющегося единственным методом, позволяющим оценивать перенос массы при равновесии разделения фракций. С целью проверки этой оригинальной идеи было синтезировано пять сополимеров, причём общим компонентом являлся винилиденхлорид, позволяющий метить при помощи Cl^{36}, а остальными компонентами были стирол, метилметакрилат и акрилонитрил. Метод расчёта, подробно изложенный в виде программы ЭВМ, основан на соотношении, которое существует между структурой сополимера, энтропией и теорией информации. Полученные результаты свидетельствуют о состоятельности предложенного метода, т.к. структура синтезированных сополимеров была воспроизведена с минимумом ошибок.

Datorită caracterului complex al sintezei macromoleculare, structura unui copolimer se caracterizează printr-o polidispersie după compoziție, lungimi, defecte și grad de stereoregularitate [1].

În cazul copolimerilor, gradul de neomogenitate crește ca urmare a distribuției complexe a secvențelor în macromolecula rezultată în procesul de copolimerizare [2, 3]. Fracționarea polimerului după compoziție și structură, prin separarea fracțiunilor, este foarte dificilă, din cauza fenomenului de antrenare a fracțiunilor. Rezultate mai bune se obțin prin analiza structurală a distribuției secvențelor. Și în acest caz, este de remarcat o limitare datorită puterii de rezoluție a aparaturii utilizate la determinarea lungimii secvențelor.

Prof. dr. ing. RODICA VÎLCU, ing. VASILE BĂRBÎNȚĂ, ing. ION GĂINAR și ing. TRAIAN SAVA, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

I. Principiul metodei

Principiul metodei propuse se fundamentează pe relațiile existente între structura polimerului format și cinetica procesului de polimerizare și reconstituirea structurii între-

gului polimer, utilizînd o singură fracţiune, determinată cantitativ. Această fracţiune, cea mai săracă sau cea mai bogată într-unul din monomeri, poate fi determinată cantitativ, folosind metoda trasoare, singura capabilă să permită evaluarea transferului de masă la echilibru, limita impusă de termodinamica clasică fiind astfel depăşită.

În scopul verificării acestei idei originale, au fost sintetizaţi cinci copolimeri, fiecare dintre aceştia avînd drept component comun clorura de viniliden, care oferă posibilitatea marcării fracţiunii în Cl[36]. Ca solvent comun s-a folosit ciclohexanona, la care s-au adăugat solvenţi specifici — dioxan, benzen, cloroform şi dimetilformamidă — pentru ceilalţi componenţi: stiren, metacrilat de metil şi acrilonitril. Prin precipitări repetate cu eter de petrol, a fost separată fracţiunea cea mai bogată în clorură de viniliden. Această fracţiune, obţinută în urma unor operaţii de refracţionare repetate, este structural pură, însă nu poate fi considerată şi cantitativ pură, din cauza pierderilor rezultate în urma coprecipitării la echilibru de separare a fracţiunilor.

În scopul obţinerii aceleiaşi fracţiuni, cantitativ pure, ea este marcată prin schimb izotopic cu AlCl[36]. Fracţiunea marcată este amestecată apoi cu polimerul nefracţionat şi operaţiile de fracţionare se repetă. Pierderile care însoţesc operaţiile de refracţionare prin difuziunea fracţiunilor unele în altele, pot fi evaluate prin studierea unui nou echilibru, echilibrul fracţiunilor marcate. Valoarea integrală a fracţiunii poate fi determinată deoarece fracţiunea marcată, adăugată soluţiei de copolimer, participă la toate transferurile de masă dintre fracţiuni, ea constituind astfel un control al acestor procese. Masa reală a fracţiunii extrase poate fi obţinută cu ajutorul legii diluţiei izotopice:

$$m_x = \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_f} - 1\right) \cdot m_x^*$$

în care:

m_x este masa reală a fracţiunii extrase;

m_x^* — fracţiunea marcată din m_x, adăugată la probă;

λ_1 — activitatea specifică a fracţiunii m_x^*;

λ_f — activitatea specifică finală.

În privinţa exprimării cantitative a gradului de neomogenitate chimică, se pot utiliza atît variaţiile în fracţiunile molare, cît şi variaţia raportului homo/heterosecvenţe.

În privinţa neomogenităţii exprimate prin variaţii în compoziţia molară, trebuie să se aibă în vedere că neomogenitatea după compoziţie variază continuu cu gradul de conversie. Această neomogenitate poate varia în limite foarte largi între primul şi ultimul grad de conversie. Din acest motiv, chiar în cazul în care neomogenitatea se exprimă ca abatere în jurul unei valori medii, compoziţia copolimerului determină cu ajutorul fracţiunilor obţinute prin însumarea gradelor de conversie este incorectă din punct de vedere analitic.

Dacă compoziţia pentru diferite grade de conversie determină abateri diferite, deci grade de neomogenitate diferite, ea trebuie calculată printr-o însumare ponderată, la aceeaşi abatere. Aceasta constituie cea de-a doua idee originală a lucrării: în scopul exprimării compoziţiei, nu prin intermediul gradelor de conversie, care sînt egale din punct de vedere cantitativ, dar inegale ca omogenitate, ci prin intermediul fracţiunilor inegale din punct de vedere cantitativ, dar egale ca omogenitate, se utilizează ca măsură a gradului de omogenitate a fracţiunilor omogenitatea primului grad de conversie α_0.

Astfel, contribuţia fiecărui grad de conversie α_j se calculează ca funcţie de gradul de conversie α_0 ales ca omogenitate unitate:

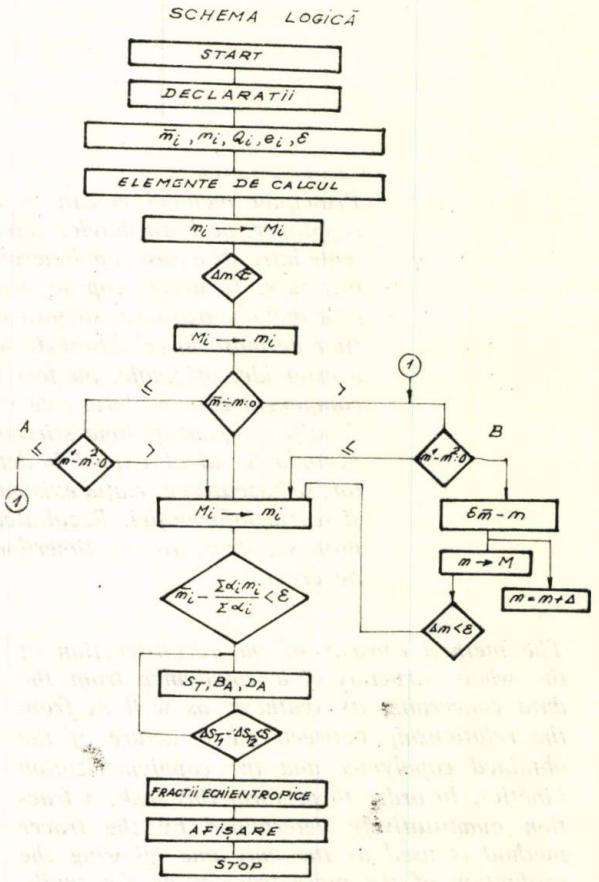
$$\alpha_j = \alpha_0 - (j-1)\,\alpha_0^2 + (j-2)\,\alpha_0^3 + \ldots + \alpha_0^j$$

Deoarece neomogenitatea fracţiunilor este datorată nu numai variaţiei în numerele de moli, ci şi raportului homo/heterosecvenţe, este necesare să se ia în consideraţie un al doilea criteriu de omogenitate care se stabileşte în corelaţie cu entropia informaţională. Refracţionarea polimerului, după principii informaţionale, înseamnă, din punctul de vedere al autorilor, caracterizarea polimerului prin fracţiuni echientropice.

În scopul expunerii şi verificării cantitative a ideilor originale prezentate, a fost conceput un program de calcul care va fi expus în detaliu.

II. Date de elaborare a programului

Scopul urmărit



1. Reconstituirea structurii polidisperse a polimerului cînd se cunosc compoziţia medie a probei şi date cantitative referitoare la fracţiunea extrasă [5].

2. Regruparea fracţiunilor f_j, egale ca greutate, dar inegale ca grad de omogenitate, în fracţiuni F_x, inegale ca greutate, dar egale ca grad de omogenitate.

Regruparea se realizează prin aplicarea a două criterii de omogenitate:

a) omogenitate ca variaţii a fracţiunilor molare, prin aplicarea factorului de pondere α_j al fiecărei fracţiuni f_j, în locul factorului α_0;

b) omogenitate echientropică, prin aplicarea unor indici ce regrupează fracţiunile f_j astfel încît raportul homo/heterosecvenţe să se păstreze constant.

Notaţii

Se consideră amestecul de monomeri:

$$M_1, M_2, \ldots M_j \ldots M_n \qquad (1)$$

în care, concentraţia componentelor se exprimă în fracţiuni molare.

În urma reacţiei de polimerizare, rezultă un copolimer în care monomerii se vor găsi în alte concentraţii, în raport cu amestecul iniţial, datorită reactivităţii diferite a monomerilor:

$$m_1, m_2, \ldots m_j \ldots m_n \qquad (2)$$

Exprimarea concentraţiei se face tot în fracţiuni molare. Pe măsură ce reacţia avansează, se modifică atît concentraţia monomerilor în amestecul de reacţie, cît şi concentraţiile monomerilor în copolimer.

Se poate astfel imagina următoarea schemă a procesului:

Etapa 1 (primul grad de conversie sau un multiplu, respectiv submultiplu al acestuia):

– amestecul de monomeri:

$$M_1^1,\ M_2^1,\ M_3^1 \ldots,\ M_x^1, \ldots,\ M_n^1 \tag{3}$$

– monomeri intrați în copolimer, constituind fracțiunea f_1:

$$m_1^1,\ m_2^1,\ m_3^1, \ldots,\ m_x^1, \ldots m_n^1 \tag{4}$$

Etapa 2 (al doilea grad de conversie):

$$M_1^2,\ M_2^2,\ M_3^2, \ldots,\ M_x^2, \ldots,\ M_n^2 \tag{5}$$

fracțiunea f_2: $m_1^2,\ m_2^2,\ m_3^2, \ldots,\ m_x^2, \ldots m_n^2$ (6)

. . . . . .

Etapa j (gradul j de conversie):

$$M_1^j, M_2^j, M_3^j, \ldots, M_x^j, \ldots M_n^j \tag{7}$$

fracțiunea f_j: $m_1^j, m_2^j, m_2^j, \ldots, m_x^j \ldots, m_n^j$ (8)

. . . . . .

Etapa n (gradul n de conversie):

$$M_1^n, M_2^n, M_3^n, \ldots, M_x^n \ldots M_n^n \tag{9}$$

fracțiunea f_n: $m_1^n,\ m_2^n,\ m_3^n, \ldots, m_x^n, \ldots, m_n^n$ (10)

Relații între mărimi

1. Concentrațiile molare ale monomerilor, în copolimer, după fiecare etapă a procesului, se pot calcula dacă se cunosc concentrațiile molare ale monomerilor în amestecul de reacție, cu ajutorul ecuației [6]:

$$m_x = M_x Q_x \sum_{i=1}^{n} M_i Q_i \exp(-e_x e_i) / \sum_{\substack{i=1 \\ j=1}}^{n} M_i Q_i M_j Q_j \exp(-e_i e_j) \tag{11}$$

în care Q_i, e_i, sînt constante specifice, dependente de caracterul chimic al monomerilor (Q_i este o constantă de reactivitate, iar e_i = o constantă de polaritate).

2. Fie cunoscută compoziția în monomeri a amestecului de reacție ce conduce la formarea fracțiunii j a copolimerului:

$$M_1^j, M_2^j, M_3^j, \ldots, M_x^j, \ldots, M_n^j$$

În urma formării fracțiunii j, amestecul de monomeri va avea o altă compoziție, care la rîndul ei se va modifica, prin formarea fracțiunii $(j+1)$. Compoziția în monomeri corespunzătoare celor două etape succesive considerate va fi:

$$M^{j+1} = \frac{M_1^j - \alpha_j m_1^j}{1-\alpha_j}, \quad M^{j+1} = \frac{M_2^j - \alpha_j \cdot M_2^j}{1-\alpha_j}, \ldots$$

$$\ldots, M_n^{j+1} = \frac{M_n^j - \alpha_j\ m_n^j}{1-\alpha_j} \tag{12}$$

3. Evaluarea indicilor ce servesc la regruparea fracțiunilor f_j în fracții F_x echientropice.

a. Evaluarea factorilor de contribuție ponderală α_j (exprimarea omogenității prin variații egale ale fracțiunilor molare):

$$\alpha_j = \alpha_0 - (j-1)\,\alpha_0^2 - (j-2)\,\alpha_0^3, \ldots, -\alpha_0^j \tag{13}$$

Mărimea α_0 se determină din contribuția cantitativă a fracțiunii extrase și care servește în continuare la determinarea întregii polidispersii [7].

b. Omogenitatea exprimată prin fracțiuni F_x echientropice ce exprimă un raport constant al homosecvențelor față de heterosecvențe.

Plecînd de la relațiile lui Tosi [8, 9]:

$$\Lambda_1 = \frac{M_1}{r_{11}} + \frac{M_2}{r_{12}} + \cdots + \frac{M_x}{r_{1x}} + \cdots + \frac{M_n}{r_{1n}}$$

$$\Lambda_2 = \frac{M_1}{r_{21}} + \frac{M_2}{r_{22}} + \cdots + \frac{M_x}{r_{2x}} + \cdots + \frac{M_n}{r_{2n}} \tag{14}$$

. . . . . .

$$\Lambda_n = \frac{M_1}{r_{n1}} + \frac{M_2}{r_{n2}} + \cdots + \frac{M_x}{r_{nx}} + \cdots + \frac{M_n}{r_{nn}}$$

în care:

$$r_{ij} = Q_i/Q_j \exp[-e_i(e_i - e_j)] \tag{15}$$

se determină indicii S_i corespunzători entropiei informaționale:

$$S_1 = \frac{\Lambda_1 - M_1}{\Lambda_1},\ S_2 = \frac{\Lambda_2 - M_2}{\Lambda_2}, \ldots\ S_n = \frac{\Lambda_n - M_n}{\Lambda_n} \tag{16}$$

Cu ajutorul valorilor $S_1, S_2, \ldots, S_n$ se determină parametrul general al fracțiunii:

$$S_T = m_1 S_1 + m_2 S_2 + \ldots + m_n S_n \tag{17}$$

Fiecare fracțiune f_j se caracterizează printr-un indice informațional S_T și o variație ΔS_T, dată de relația:

$$\Delta S_T = (S_T)_j - (S_T)_{j+1} \tag{18}$$

Prin convenție, ultimul indice se ia egal cu penultimul.

Termenul $\sum_{j=1}^{n} \Delta S_T/n_f = \Delta S_K$ definește intervalul afectat fiecărei fracțiuni F_x. Dacă suma $\sum_{j=1}^{i} (\Delta S_T)_j > \Delta S_K$, ultima fracțiune f_j se împarte între fracțiunile F_K și F_{K+1} folosind doi factori ponderali D_K și B_{K+1} care îndeplinesc condiția: $D_K + B_{K+1} = 1$.

De aici rezultă:

$$D_K = \frac{\Sigma\,\Delta S_T - \Delta S_K}{\Sigma\,\Delta S_T},\quad B_K = 1 - D_{K-1} \tag{19}$$

$$B_1 = 0,\ D_{nf} = 0$$

4. Modul de grupare a fracțiunilor f_j în fracțiuni F_x.

Această operație, esențială pentru studiul prezentat, se face pe baza respectării următoarelor condiții:

a) trecerea ponderată de la fracțiunile f_j la fracțiunile F_x se face cu ajutorul parametrului α_j (13).

b) gruparea fracțiunilor f_j în fracțiuni F_x se face cu ajutorul relației ce definește intervalul afectat fiecărei fracțiuni F_x.

c) ponderea fiecărei fracțiuni F_x care are domeniul de existență între fracțiunile f_i și f_l se calculează cu ajutorul relației:

$$\frac{B_k \alpha_i + \sum_{j=i+1}^{l-1} \alpha_j + D_k \cdot \alpha_l}{\sum_{j=1}^{n} \alpha_j} \tag{20}$$

Date de intrare

1. Date experimentale:
a) compoziţia fracţiunii extrase (fracţiuni molare în monomeri):

$$m_1, m_2, \ldots m_x, \ldots m_n$$

b) cantitatea fracţiunii extrase serveşte la evaluarea ponderei fiecărei fracţiuni, respectiv a factorului α_0;
c) compoziţia medie a copolimerului analizat, dată sub forma rapoartelor de compoziţie medie:

$$\frac{\overline{m}_1}{\overline{m}_2}, \frac{\overline{m}_1}{\overline{m}_3}, \frac{\overline{m}_1}{\overline{m}_4}, \ldots, \frac{\overline{m}_1}{\overline{m}_x}, \ldots, \frac{\overline{m}_1}{\overline{m}_n}$$

Peste aceste valori trebuie să se suprapună compoziţia medie a fracţiunilor, calculate pe un număr de etape. Aceste valori se obţin cu ajutorul metodelor analitice aplicate la determinarea compoziţiei probei.
2. Constante caracteristice procesului de sinteză a copolimerului: Q_i, e_i, r_{ij}.
3. Erori maxime admise:
a) $\Delta_m < \varepsilon_1$ — la subrutina utilizată la evaluarea mărimilor M_i cînd se cunosc m_i. Cantitatea Δ_m are semnificaţia abaterii la calculul bilanţului de masă;
b) $\Delta_m < \varepsilon_2$ — este condiţia impusă asupra abaterii-limită admisă, atunci cînd se determină poziţia fracţiunii extrase în raport cu fracţiunea cea mai bogată sau cea mai săracă în monomerul cu cea mai mare sau cea mai mică reactivitate;
c) $\overline{m} - \frac{\Sigma\, n \cdot \alpha_x}{\Sigma\, \alpha_x} = \Delta_m < \varepsilon_3$ este abaterea-limită, admisă la calculul fracţiunilor f_x.

Operaţiile programate

1. Evaluarea concentraţiei amestecului de monomeri care a condus la obţinerea fracţiunii extrase. În acest scop se foloseşte setul de valori:

$$m_1^i, m_2^i, m_3^i, \ldots, m_x^i, \ldots m_n^i \qquad (20)$$

ce reprezintă compoziţia fracţiunii extrase, iar cu ajutorul ecuaţiei (11) şi al subrutinei „Calcul invers" se obţin valorile căutate:

$$M_1^i, M_2^i, M_3^i, \ldots, M_x^i, \ldots M_n^i \qquad (21)$$

Subrutina amintită efectuează calculul prin metoda de încercare şi eroare: se introduce un set de valori aproximative pentru mărimile (21) şi cu ajutorul acestora se calculează compoziţia corespunzătoare a fracţiunii. Valorile obţinute se compară cu setul real de valori (20), iar operaţia se repetă pînă se îndeplineşte condiţia de eroare 3 a.
2. Stabilirea locului fracţiunii extrase în distribuţia după compoziţie a copolimerului
Cu ajutorul datelor obţinute în secţiunea anterioară şi a ecuaţiilor (11) şi (13), se calculează primele grade de conversie. Se testează apoi poziţia fracţiunii în copolimer (dacă fracţiunea extrasă o reprezintă pe cea mai bogată sau cea mai săracă în monomerul urmărit şi, totodată, dacă s-a format la începutul sau sfîrşitul procesului de polimerizare). La testarea poziţiei fracţiunii, pot apărea următoarele situaţii:

a) $m_x^i > m_x^{i+1}$ $\begin{cases} \overline{m} - m_x^1 < 0 & \text{fracţiunea iniţială} \\ \overline{m} - m_x^i > 0 & \text{fracţiunea finală} \end{cases}$

b) $m_x^i < m_x^{i+1}$ $\begin{cases} \overline{m} - m_x^i < 0 & \text{fracţiunea finală} \\ \overline{m} - m_x^1 > 0 & \text{fracţiunea iniţială} \end{cases}$

c) $m_x^i = m_x^{i+1}$. Această situaţie poate apărea în cazul în care precizia impusă pentru calcularea diferenţei $(m_x^i - m_x^{i+1})$ nu este suficient de mare şi este necesar să se efectueze în program cîţiva paşi de calcul pînă cînd $m_x^i \neq m_x^{i+1}$

3. Calcularea fracţiunilor de compoziţie în funcţie de locul ocupat în polidispersie de către fracţiunea extrasă.
a) pentru fracţiunile iniţiale, calculul se efectuează cu ajutorul setului de valori (21) şi aplicarea relaţiilor (11) şi (13), pînă se satisface condiţia c).
b) pentru fracţiunile finale, calculul se efectuează cu ajutorul subrutinei „calcul invers", plecînd de la relaţia:

$$m_x^0 = 2\,\overline{m}_x - m_x^i$$

După obţinerea setului de valori (21) cu eroarea $\Delta_m < \varepsilon_2$, calculul urmează în continuare linia 3.a.
4. Calcularea fracţiunilor f_j şi a indicilor care permite trecerea la fracţiunile F_x.
Folosind setul de valori (21) şi relaţiile (11) şi (13), se calculează fracţiunile f_j pînă se îndeplineşte condiţia

$$\sum_{x=1}^{n} \left| \overline{m}_x - \frac{\sum_1^n m_x^i \alpha_i}{\sum_1^n \alpha_i} \right| < \varepsilon_3$$

Cu ajutorul datelor referitoare la fracţiunile f_j se pot evalua indicii S_T, D_K şi B_K.
5. Refracţionarea copolimerului cu ajutorul noilor criterii de omogenitate.
Pentru a obţine o imagine explicită asupra modului de prezentare a datelor finale de calcul, se dă o schemă desfăşurată a compoziţiei fracţiunilor F_x^{11}:

$F = 1$

$$m_1 = \frac{\sum_{j=1}^{i-1} \alpha_j \cdot m_1^j + D_1 \cdot \alpha_i \cdot m_1^i}{\sum_{j=1}^{i-1} \alpha_j + D_1 \cdot \alpha_i}$$

.....

$$m_n = \frac{\sum_{j=1}^{i-1} \alpha_j \cdot m_n^j + D_1 \cdot \alpha_i \cdot m_n^i}{\sum_{j=1}^{i-1} \alpha_j + D_1 \cdot \alpha_i}$$

$F = 2$

$$m_1 = \frac{B_2 \cdot \alpha_i\, m_1^i + \sum_{j=i+1}^{l-1} \alpha_j \cdot m_1^j + D_2 \cdot \alpha_l \cdot m_1^l}{B_2 \cdot \alpha_i + \sum_{j=i+1}^{l-1} \alpha_j + D_2 \cdot \alpha_l}$$

.....

$$m_n = \frac{B_2 \cdot \alpha_i\, m_n^i + \sum_{j=i+1}^{l-1} \alpha_j \cdot m_n^j + D_2 \cdot \alpha_l \cdot m_n^l}{B_2 \cdot \alpha_i + \sum_{j=i+1}^{l-1} \alpha_j + D_2 \cdot \alpha_l}$$

.....

.....

$F = n_f$

$$m_1 = \frac{B_{n_f} \cdot \alpha_k \cdot m_1^k + \sum_{j=k+1}^{n} \alpha_j \cdot m_1^j}{B_{n_f} \cdot \alpha_k + \sum_{j=k+1}^{n} \alpha_j}$$

.....

$$m_n = \frac{B_{n_f} \cdot \alpha_k \cdot m_n^k + \sum_{j=k+1}^{n} \alpha_j \cdot m_n^j}{B_{n_f} \cdot \alpha_k + \sum_{j=k+1}^{n} \alpha_j}$$

III. Rezultate şi discuţii

Rezultatele experimentale prezentate în tabelele 1—3 redau fracţionarea polimerilor tricomponenţi, obţinuţi pe bază de metacrilat de metil, acrilonitril şi clorură de viniliden . Deoarece se pleacă de la valori diferite atît pentru compoziţia medie, cît şi pentru funcţia extrasă, se obţine o variaţie a distribuţiei fracţiunilor în funcţie de compoziţia probei alese. Copolimerul (3) nu este fracţionat la acelaşi grad de omogenitate şi nu conţine acelaşi număr de fracţiuni comparativ cu copolimerii (1) şi (2). În consecinţă, ei nu pot fi discutaţi în totalitate, din punct de vedere informaţional. În schimb, datele din tabelele 1 şi 2 se referă la fracţionarea aceluiaşi polimer, plecînd de la aceeaşi compoziţie medie, dar de la fracţiuni extrase diferite.

Datele afişate demonstrează cu claritate consistenţa ştiinţifică a noii metode, ca şi coerenţa programului de calcul propus, care permit ca în cazul aceluiaşi polimer-probă, indiferent de fracţiunea extrasă, să se obţină — cu mici abateri — aceeaşi structură a întregului polimer.

Aceeaşi concluzie se deduce şi din analiza datelor de fracţionare a copolimerului cu patru componenţi: stiren, metacrilat de metil, acrilonitril şi clorură de viniliden (tabelele 4—5).

În consecinţă, această refracţionare pe bază de calcul a copolimerilor permite identificarea compusului macromolecular, indiferent de modul primar de fracţionare, şi redarea întregii complexităţi printr-un singur indice.

Tabelul 1

COPOLIMERUL MM—AN—CVd

$m_1 = 49{,}65$ $m_2 = 28{,}95$ $m_3 = 21{,}40$ | $m_1 = 50{,}70$ $m_2 = 28{,}87$ $m_3 = 20{,}44$ | $Q_1 = 0{,}76$ $Q_2 = 0{,}57$ $Q_3 = 0{,}18$ | $c_1 = 0{,}40$ $c_2 = 1{,}18$ $c_3 = 0{,}50$

F	P, %	m_1	m_2	m_3
1	11,53	51,39	28,62	19,99
2	18,30	51,07	28,74	20,19
3	12,28	50,77	28,85	20,38
4	16,73	50,55	28,93	20,52
5	12,62	50,26	29,04	20,70
6	15,76	50,02	29,13	20,85
7	12,77	49,72	29,23	21,04

Tabelul 2

COPOLIMERUL MM—AN—CVd

$m_1 = 41{,}57$ $m_2 = 31{,}35$ $m_3 = 27{,}08$ | $m_1 = 50{,}70$ $m_2 = 28{,}87$ $m_3 = 20{,}44$ | Parametrii Q_i, c_i sînt aceiaşi ca în tabelul 1

F	P, %	m_1	m_2	m_3
1	11,53	51,30	28,62	19,99
2	18,30	51,07	28,74	20,19
3	12,28	50,77	28,85	29,38
4	16,73	50,55	28,93	20,52
5	12,62	50,26	29,04	20,70
6	15,76	50,02	29,13	20,85
7	12,77	49,72	29,23	21,04

Tabelul 3

COPOLIMERUL MM—CVd

$m_1 = 61{,}80$ $m_2 = 23{,}80$ $m_3 = 14{,}40$ | $m_1 = 56{,}30$ $m_2 = 26{,}70$ $m_3 = 17{,}00$

F	P, %	m_1	m_2	m_3
1	21,03	60,70	24,31	14,99
2	20,92	59,51	24,82	15,68
3	20,31	58,22	25,35	16,43
4	19,32	56,87	25,90	17,23
5	18,42	55,43	26,47	18,10

Tabelul 4

COPOLIMERUL S—MM—AN—CVd

$m_1 = 43.85$ $m_2 = 25,96$ $m_3 = 24,35$ $m_4 = 5,84$ | $m_1 = 42.75$ $m_2 = 26,42$ $m_3 = 24,45$ $m_4 = 7,38$ | $Q_1 = 1.00$ $Q_2 = 0,76$ $Q_3 = 0,57$ $Q_4 = 0,18$ | $c_1 = -0,75$ $c_2 = 0,40$ $c_3 = 1,18$ $c_4 = 0,50$

F	P, %	m_1	m_2	m_3	m_4
1	13,26	43,97	26,26	24,55	5,22
2	13,58	43,73	26,42	24,61	5,36
3	13,12	43,39	26,57	24,65	5,51
4	12,96	43,03	26,74	24,70	5,68
5	12,61	42,61	26,91	24,74	5,86
6	15,40	42,09	27,11	24,79	6,09
7	19,07	41,41	27,45	24,90	6,43

Tabelul 5

COPOLIMERUL S—MM—AN—CVd

$m_1 = 40,78$ $m_2 = 27,63$ $m_3 = 24,91$ $m_4 = 6,68$ | $m_1 = 42,75$ $m_2 = 26,42$ $m_3 = 24,45$ $m_4 = 7,38$

F	P, %	m_1	m_2	m_3	m_4
1	13,41	43,99	26,16	24,39	5,47
2	13,59	43,74	26,31	24,44	5,61
3	13,16	43,42	26,46	24,48	5,77
4	12,92	43,06	26,61	24,52	5,94
5	12,61	42,65	26,77	24,56	6,12
6	15,35	42,15	26,97	24,60	6,36
7	18,91	41,51	27,29	24,71	6,70

Bibliografie

1. FLORY, P. J. „Statistical Mechanics of Chain Molecules", Interscience New York, 1969.
2. TOSI, C., European Polymer J., 6, 1970, p. 17.
3. TOSI, C., European Polymer J., 4, 1968, p. 237.
4. AYREY, G., Chem. Rev. 63, 1963, p. 645.
5. AYREY, G., Adv. Polymer Sci., 6, 1969, p. 128.
6. VÎLCU, R., BÂRBÎNŢĂ, V.A. şi GĂINAR, I. Rev. Roumaine Chim., 31, 1986, p. 657.
7. SEINER, J. Y., J. Polymer Sci., A3, 1965, p. 2401
8. CORRADINI, P. şi TOSI, C., European Polymer J., 4, 1968, p. 227.
9. TOSI, C., European Polymer J., 6, 1970 p. 16.
10. TOSI, C., European Polymer J., 4, 1968, p. 237.

Intrat în redacţie: 12.X.1988

DUMITRU SĂNDULESCU
GABRIELA SAVA

Viscozitatea soluţiilor apoase de electroliţi şi neelectroliţi. Coeficientul Jones—Dole

C.Z.: 532.135:541.135.2

Se studiază viscozitatea soluţiilor apoase de electroliţi de NaCl, KCl şi neelectroliţi (uree, glicerină, HMT, PAA), în funcţie de temperatură şi compoziţie. Datele obţinute sînt folosite la determinarea coeficientului Jones-Dole şi a mărimilor termodinamice de activare a curgerii, în scopul elucidării unor aspecte structurale ale soluţiilor apoase. Se remarcă influenţa adaosului neelectrolitului şi a temperaturii asupra stabilităţii structurale a soluţiilor. Se poate considera că, în general, informaţiile obţinute din studiile viscozimetrice duc la informaţii calitative asupra structurii şi a interacţiunilor existente în sistemele studiate.

The viscosity of the aqueous solutions of NaCl, KCl electrolytes and of non-electrolytes (urea, glycerin, HMT, PAA) are studied in accordance with the temperature and the composition. The obtained data are used for the determination of the Jones-Dole coefficient of the flow activation thermodynamic values for the clearing up of certain structural aspects regarding the aqueous solutions. The non-electrolyte addition and the temperature influence the structural stability of the solutions. The information obtained from the viscosimetric studies lead to qualitative data regarding the structure and the interrelation of the studied systems.

Изучается вязкость водных растворов электролитов NaCl, KCl и неэлектролитов (мочевина, глицерин, HMT, PAA)в зависимости от температуры и состава. Полученные данные использованы для определения коэффициента Джонса-Доля и термодинамических величин активирования течения, с целью выяснения некоторых стуктурных аспектов водных растворов. Отмечается влияние добавки неэлектролита и температуры на структурную стабильность растворов. Можно считать, что вообще, информации получаемые при вискозиметрических исследованиях ведут к получению качественных информаций по структуре и взаимодействиям, существующим в изучаемых системах.

Se determină valorile coeficientului B, folosind măsurătorile de viscozitate şi densitate în soluţii de electroliţi (NaCl, KCl) şi neelectroliţi (uree, glicerină, HMT, PAA) la 20, 25 şi 30°C în scopul elucidării unor aspecte structurale ale acestor sisteme. Mărimile termodinamice de activare a curgerii indică dependenţa valorilor energetice de concentraţia electrolitului şi a neelectrolitului adăugat.

Dependenţa de concentraţie a viscozităţii soluţiilor apoase [1], neapoase [2] şi mixte [3] este reprezentată de ecuaţia semiempirică Jones-Dole:

$$\eta/\eta_0 = 1 + A\sqrt{C} + BC \qquad (1)$$

în care constanta A este totdeauna pozitivă şi, de obicei, de ordinul 10^{-3} $mol^{-1/2}$ $l^{1/2}$, iar B este o constantă empirică care poate fi obţinută din date experimentale reprezentînd $(\eta/\eta_0 - 1)/\sqrt{c}$ în funcţie de $\sqrt{c}$, sau în anumite cazuri în care A se neglijează $(\eta/\eta_0 - 1)$ în funcţie de c.

Examinarea valorilor coeficienţilor B (Jones-Dole) în diferite soluţii poate duce la două concluzii importante. Prima concluzie se referă la efectul electrolitului sau neelectrolitului asupra solventului. Valorile lui B variază mult pentru diferiţi solvenţi şi arată modificări progresive în solvenţii micşti. Punctul de vedere unanim acceptat este că aceşti coeficienţi B reprezintă manifestarea interacţiunilor ion-solvent şi acest lucru este confirmat de liniaritatea termenului BC în funcţie de concentraţie.

A doua concluzie priveşte aditivitatea contribuţiilor ionice în coeficientul B. Se ştie că valorile B pentru perechi de săruri cu acelaşi anion dar cu cationi diferiţi prezintă diferenţe constante. Aditivitatea este datorată ionilor individuali şi, ca urmare, multe dintre corelările cu alte proprietăţi

Prof dr. ing. DUMITRU SĂNDULESCU şi dr. ing. GABRIELA SAVA, Institutul de Petrol şi Gaze — Ploieşti. Facultatea de Utilaje şi Tehnologie Petrolieră.

ale soluțiilor sînt făcute în termenii coeficienților *B* ionici. Din datele experimentale, s-a observat că coeficienții *B* depind de temperatură, și anume, odată cu creșterea temperaturii, valorile mici ale lui *B* cresc, valorile ionice negative devenind pozitive. Coeficientul de temperatură $(\partial B/\partial T)$ indică, de altfel, o tranziție regulată între elementele sistemului periodic. În grupa metalelor alcaline, de exemplu, ionul Li^+ are un coeficient negativ, pentru Na^+ este aproape zero și K^+ are un coeficient pozitiv.

Un mare număr de cercetători au încercat să explice această regularitate și toți s-au bazat pe același postulat care arată că în jurul ionului există o zona modificată a structurii solventului care diferă de structura și proprietatea solventului în general. Co-sfera lui Gurney, zonele *A*, *B* și *C* ale lui Frank, Wen și Nightingale exprimă această idee.

Se poate aprecia că, pînă în prezent, nu s-a dezvoltat încă o teorie generală pentru coeficientul *B*, dar că acest coeficient poate furniza explicații calitative importante, privind soluțiile de electroliți și neelectroliți, în termenii interacțiunilor ion-solvent.

Partea experimentală

a. Substanțe

Pentru determinările experimentale, s-au folosit clorură de sodiu, clorură de potasiu, uree, HMT, PAA $\overline{M} = 4{,}9 \cdot 10^6$ (p.a.), substanțe care, înainte de utilizare, au fost uscate la etuvă la 110—115°C, timp de 24 h. Substanțele astfel uscate au fost păstrate în exicator cu clorură de calciu și folosite la prepararea soluțiilor de diverse concentrații.

Pentru prepararea soluțiilor de PAA, s-au dizolvat probe de 1 g la 1 l apă bidistilată agitînd continuu amestecul și lăsîndu-l 24 h pentru solubilizare completă. Soluția astfel obținută a fost filtrată pe un creuzet filtrant G4. După determinarea concentrației prin metoda reziduului, soluția astfel obținută a fost utilizată ca soluție de bază pentru prepararea soluțiilor de diverse concentrații.

b. Determinarea experimentală a densității

Determinarea densității s-a efectuat prin metoda hidrostatică cu balanța analitică și plutitor. Acest mod de lucru prezintă o precizie mai mare decît balanțele clasice Mohr-Westphal ($\pm 0{,}00005$ g/cm^3 față de $\pm 0{,}001$ g/cm^3). Pentru fiecare soluție studiată, s-a determinat experimental densitatea la trei temperaturi, 20, 25 și 30°C, folosind pentru termostatare un ultratermostat U-10 cu o precizie de $\pm 0{,}010$°C.

c. Determinarea experimentală a viscozității

Viscozitatea cinematică a fost determinată folosind viscozimetrul Ubbelohde (Schott — R. F. Germania) cu o valoare a constantei capilarei $K = 0{,}01$. (Eroarea de determinare experimentală 0,17%). Viscozimetrul a fost etalonat cu apă bidistilată. Viscozitatea a fost determinată la 20, 25 și 30°C, folosind un ultratermostat U 10 cu o precizie de $\pm 0{,}01$°C. Viscozitatea ν a fost calculată cu relația

$$\nu = K(t - t_c) \quad (2)$$

Viscozitatea dinamică s-a determinat cu ecuația.

$$\eta = \nu \cdot \rho \quad (3)$$

Rezultate

Datele experimentale obținute sînt prezentate selectiv în diagramele 1 și 2, sub forma variației viscozității specifice, în funcție de concentrația electrolitului, iar valorile coeficientului *B* obținute din panta reprezentărilor liniare indicate de ecuația 1 sînt date în tabelul 1.

Reprezentările liniare obținute confirmă în toate cazurile studiate valabilitatea aplicării ecuației Jones-Dole la toate sistemele studiate.

Tabelul 1 prezintă valorile coeficientului Jones-Dole care, pentru sistemele simple de electroliți în apă, sînt în bună concordanță cu datele obținute de alți cercetători. Din același tabel, se observă variația coeficientului *B* cu concentrația neelectrolitului adăugat (uree, HMT, PAA).

Tabelul 1

VALORILE COEFICIENTULUI *B* (JONES-DOLE) ÎN SOLUȚII DE ELECTROLIT ȘI NEELECTROLIT, ÎN FUNCȚIE DE TEMPERATURA ȘI CONCENTRAȚIA NEELECTROLITULUI.

	B, l·mol^{-1}		
	20°C	25°C	30°C
Apă — NaCl	0,072	0,022	0,009
Apă — KCl	−0,025	−0,014	−0,003
NaCl — 5% uree	0,140	0,165	0,170
— 10% uree	0,175	0,185	0,201
— 15% uree	0,210	0,220	0,230
KCl — 5% uree	−0,002	0,010	0,015
— 10% uree	0,005	0,015	0,018
— 15% uree	0,020	0,027	0,029
NaCl 2,5% urotropină	0,100	0,095	0,085
— 5% urotropină	0,085	0,080	0,075
— 10% urotropină	0,074	0,072	0,070
KCl — 2,5% urotropină	−0,002	0	0,017
— 5% urotropină	−0,012	−0,0005	0,012
— 10% urotropină	−0,020	−0,012	0,006
NaCl — 0,002% PAA	0,071	0,021	0,009
— 0,010% PAA	0,070	0,021	0,008
— 0,020% PAA	0,065	0,019	0,007
— 0,040% PAA	0,062	0,017	0,006
KCl — 0,002% PAA	−0,036	−0,018	−0,012
−0,010% PAA	−0,039	−0,018	−0,013
−0,020% PAA	−0,040	−0,0189	−0,014
−0,004% PAA	−0,042	−0,019	−0,0149

Se observă creșterea valorii coeficientului *B* în soluțiile cu uree și scăderea lor în soluțiile cu HMT și PAA la toate cele trei temperaturi studiate.

Datele din tabelul 1 și diagrama 3 ilustrează variația coeficientului Jones-Dole cu temperatura. Coeficientul de temperatură $(\partial B/\partial T)$ este mai mic decît zero în cazul soluțiilor apă —NaCl și devine pozitiv în cazul soluțiilor apă—KCl, ceea ce confirmă datele cunoscute despre electroliții

care intensifică structura de rețea a apei sau au ca efect distrugerea acestei structuri (KCl).

Același efect de variație a coeficientului B cu temperatura se observă și în cazul soluțiilor de electroliți cu adaos de HMT și PAA, respectiv $(\partial B/\partial T) < 0$ pentru soluțiile cu NaCl și $(\partial B/\partial T) > 0$ pentru soluțiile cu KCl.

În general, se poate aprecia că, pe măsura creșterii temperaturii, valorile coeficientului B se apropie de zero în soluțiile apă—electrolit, apă—electrolit-HMT și apă—electrolit—PAA, tinzînd, așa cum se observă, către o valoare limită. În cazul soluțiilor cu uree, creșterea temperaturii are ca efect depărtarea de zero a coeficientului B, efect amplificat de creșterea concentrației neelectrolitului.

Discutarea rezultatelor

Studiul viscozității prin intermediul coeficientului B permite obținerea unor informatii prețioase privind structura și interacțiunile existente în soluții.

Folosind criteriul unanim acceptat al interpretării coeficientului B prin ordonarea sau destructurarea apei, se poate afirma, analizînd valorile coeficientului de temperatură pentru soluțiile cu HMT, că HMT este un neelectrolit stabilizator de structură. Stabilizarea structurii apei sub influența unor cantități mici de HMT s-ar putea explica prin creșterea numărului de legături de hidrogen între moleculele de apă.

În ceea ce privește ureea și PAA, rezultatele obținute confirmă anumite date din literatura de specialitate (4), care arată că acești neelectroliți ar distruge structura de rețea a apei.

Explicația acestui fapt ar fi manifestarea, în cazul amidelor solvatate în apă, a unor puternice legături de hidrogen cu grupa carbonil, legături slabe cu atomul de azot și o solvatare nepolară în jurul grupelor hidrocarbonate. Solventul din jurul grupului amidic solvatat va fi distrus apreciabil, dar nu la fel ca structura apei din jurul unui ion. Structura apei în jurul porțiunii hidrocarbonate poate fi comparată cu zona interioară a unui compus clatrat și deci, cu o cavitate care își modifică dimensiunile și unghiurile.

Ținînd cont de cele două efecte opuse și de efectul grupei hidrocarbonate și observînd că, în general, influența grupei amidice este mai puternică decît a restului hidrocarbonat, dizolvarea unei amide în apă va fi însoțită de o distrugere a structurii acesteia cu atît mai puternică cu cît restul hidrocarbonat va fi mai mic.

Se poate aprecia, în general, că neelectroliții cu o natură mai puțin polară ca a apei sînt mai puțin compatibili de a se înconjura cu molecule de apă și tind să distrugă structura acesteia. Neelectroliții cu o polaritate asemănătoare cu a apei se vor înconjura cu molecule de apă și vor distruge mai puțin structura acesteia.

Așa cum se observă, cu anumite limite, informațiile obținute din studiile viscozimetrice efectuate duc la concluzii calitative asupra structurii și interacțiunilor existente în sistemele studiate. Din această cauză, în cazul în care nu există interacțiuni chimice în soluție, anumite informații semicantitative se pot obține corelînd datele de viscozitate cu mărimile termodinamice de activare a curgerii.

Reprezentarea grafică $\ln \eta_i$ în funcție de $\frac{1}{T}$ pentru soluțiile lichide a arătat că acestea respectă o ecuație Arrhenius de tipul:

$$\eta_{\text{mix}} = A_\eta \exp\left(E\eta^{\neq}/RT\right) \tag{4}$$

Acestea arată că este convenabil să se analizeze parametrii de curgere în termenii ecuației lui Eyring:

$$\eta_{\text{mix}} = \frac{Nh}{V} \exp\left(-\frac{\Delta S\eta^{\neq}}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta H\eta^{\neq}}{RT}\right) \tag{5}$$

Entalpia liberă de activare a curgerii se poate calcula cu relația:

$$\Delta G\eta^{\neq} = RT \ln \frac{V\eta}{h N_A} \tag{6}$$

iar valoarea entropiei este data de ecuația (7)

$$\Delta S\eta^{\neq} = \frac{\Delta H\eta^{\neq} - \Delta G\eta^{\neq}}{T} = \frac{\Delta H\eta^{\neq}}{T} + R \ln \frac{hN_A}{V\eta} \tag{7}$$

Datele obținute pentru mărimile termodinamice de activare a curgerii sînt prezentate în tabelele 2 și 3. Se observă, în mod evident, creșterea entalpiei de activare a curgerii cu concentrația NaCl, în timp ce, în cazul soluțiilor cu KCl, entalpia de activare scade cu creșterea concentrației electrolitului. Creșterile de entalpii de activare corespund, de altfel, creșterii energiilor de interacțiune și, în general, arată o creștere a rigidității lichidului.

Se remarcă efectul adaosului de uree în soluțiile cu electrolit, care provoacă o scădere a valorii entalpiei de activare a curgerii, efect favorizat de creșterea concentrației neelectrolitului. Același efect se observă și în cazul soluțiilor cu PAA. Adăugarea HMT în soluțiile de electroliți provoacă o creștere a entalpiei de activare a curgerii, ceea ce are ca urmare o creștere a stabilității structurale a soluției. Tabelul 2 prezintă și variația entalpiei libere de activare a curgerii în sistemele studiate, valori care pot fi interpretate ca o consecință a distrugerii sau a creării unei anumite ordini locale în soluția pentru care a fost determinată entalpia.

Feakins, Freemantle și Lawrence [5], aplicînd teoria complexului activat la viscozitatea soluțiilor apoase de electroliți și extinzînd-o și pentru soluțiile de electroliți și neelectroliți, au arătat că există relația:

$$B = \lim_{c \to 0} \left(\frac{\eta_{\text{relativ}} - 1 - A\sqrt{c}}{c}\right) \tag{8}$$

Dar:

$$\ln \eta_{\text{relativ}} = \ln \frac{V_0}{V} \exp\left(\frac{\Delta G\eta^{\neq} - \Delta G_0^{\neq}}{RT}\right) \tag{9}$$

cu:

$$\Delta G^{\neq} = X_0 \Delta\mu_0^{\neq} + X_1 \Delta\mu_1^{\neq} \tag{10}$$

Tabelul 2

VALORILE ENERGIILOR ŞI ENTALPIILOR LIBERE DE ACTIVARE A CURGERII ÎN SOLUŢII DE ELECTROLIŢI ŞI NEELECTROLIŢI

Concentraţie neelectrolit, g/100 cm³	Concentraţie electrolit, mol.l⁻¹	$E_\eta^{\neq} = \Delta H_\eta^{\neq}$, kcal.mol⁻¹	$\Delta G_\eta^{\neq}$, kcal.mol⁻¹		
			20°C	25°C	30°C
0	0	3,89	2,2346	2,2034	2,1744
	0,2 NaCl	4,09	2,2412	2,2061	2,1750
	0,4 NaCl	4,31	2,2481	2,2080	2,1764
	0,6 NaCl	4,46	2,2564	2,2086	2,1783
	0,2 KCl	4,02	2,2320	2,2030	2,1760
	0,4 KCl	3,94	2,2299	2,2017	2,1762
	0,6 KCl	3,40	2,2291	2,2020	2,1777
5 Uree	0	4,20	2,2640	2,2368	2,2131
	0,2 NaCl	4,28	2,2844	2,2588	2,2384
	0,4 NaCl	4,32	2,3061	2,2822	2,2601
	0,6 NaCl	4,46	2,3083	2,2876	2,2688
	0,2 KCl	4,20	2,2678	2,2396	2,2179
	0,4 KCl	4,28	2,2698	2,2456	2,2219
	0,6 KCl	4,28	2,2707	2,2469	2,2239
10 Uree	0	4,00	2,2930	2,2693	2,2525
	0,2 NaCl	4,02	2,3205	2,2975	2,2829
	0,4 NaCl	4,22	2,3439	2,3182	2,3061
	0,6 NaCl	4,40	2,3550	2,3315	2,3293
	0,2 KCl	3,80	2,2989	2,2766	2,2606
	0,4 KCl	3,80	2,3007	2,2814	2,2634
	0,6 KCl	3,90	2,3033	2,2816	2,2683
15 Uree	0	3,70	2,3218	2,2993	2,2862
	0,2 NaCl	3,82	2,3496	2,3281	2,3191
	0,4 NaCl	3,84	2,3767	2,3537	2,3442
	0,6 NaCl	4,28	2,3898	2,3762	2,3698
	0,2 KCl	3,80	2,3316	2,3079	2,2951
	0,4 KCl	3,82	2,3339	2,3118	2,2990
	0,6 KCl	3,824	2,3553	2,3142	2,3015
2,5 HMT	0	4,02	2,2722	2,2453	2,2150
	0,2 NaCl	4,40	2,2889	2,2596	2,2297
	0,4 NaCl	4,55	2,2977	2,2690	2,2414
	0,6 NaCl	4,77	2,3101	2,2783	2,2496
	0,2 KCl	4,02	2,2790	2,2516	2,2246
	0,4 KCl	4,304	2,2771	2,2518	2,2280
	0,6 KCl	4,308	2,2774	2,2520	2,2347
5 HMT	0	4,40	2,3319	2,2992	2,2725
	0,2 NaCl	4,44	2,3388	2,3108	2,2846
	0,4 NaCl	4,48	2,3503	2,3189	2,2955
	0,6 NaCl	4,56	2,3609	2,3286	2,3043
	0,2 KCl	4,40	2,3317	2,2995	2,2753
	0,4 KCl	4,32	2,3290	2,3005	2,2769
	0,6 KCl	4,27	2,3295	2,3007	2,2793
10 HMT	0	4,78	2,4439	2,4066	2,3825
	0,2 NaCl	5,01	2,4524	2,4143	2,3937
	0,4 NaCl	5,24	2,4604	2,4243	2,4047
	0,6 NaCl	5,28	2,4711	2,4343	2,4124
	0,2 KCl	4,92	2,4413	2,4093	2,3853
	0,4 KCl	4,88	2,4396	2,4081	2,3876
	0,6 KCl	4,60	2,4382	2,4111	2,3839
0,002 PAA	0	4,08	2,2413	2,2088	2,18447
	0,2 NaCl	4,12	2,2596	2,2274	2,1999
	0,4 NaCl	4,16	2,2722	2,2320	2,2072
	0,6 NaCl	4,28	2,2834	2,2389	2,2127
	0,2 KCl	4,00	2,2489	2,2131	2,1904
	0,4 KCl	4,00	2,2491	2,2137	2,19049
	0,6 KCl	4,04	2,2504	2,2146	2,1912
0,01 PAA	0	4,16	2,2511	2,2249	2,2031
	0,2 NaCl	4,17	2,2673	2,2392	2,2180
	0,4 NaCl	4,63	2,2793	2,2471	2,2252
	0,6 NaCl	4,65	2,2906	2,2532	2,2303
	0,2 KCl	3,77	2,2578	2,2284	2,2095
	0,4 KCl	3,71	2,2577	2,2271	2,2097
	0,6 KCl	3,66	2,22583	2,2283	2,2113
0,02 PAA	0	4,15	2,2731	2,2507	2,2251
	0,2 NaCl	4,18	2,2869	2,2647	2,2398
	0,4 NaCl	4,71	2,3004	2,2726	2,2467
	0,6 NaCl	4,81	2,3085	2,2772	2,2519
	0,2 KCl	4,09	2,2782	2,2525	2,2291
	0,4 KCl	3,98	2,2774	2,2510	2,2295
	0,6 KCl	3,94	2,2776	2,2522	2,2312
0,04 PAA	0	4,44	2,3314	2,2987	2,2777
	0,2 NaCl	4,97	2,3424	2,3095	2,2910
	0,4 NaCl	5,20	2,3544	2,3182	2,2973
	0,6 NaCl	5,60	2,3656	2,3234	2,3019
	0,2 KCl	4,43	2,3358	2,2997	2,2812
	0,4 KCl	4,40	2,3344	2,2986	2,28129
	0,6 KCl	4,38	2,3344	2,2992	2,2827

Tabelul 3

VARIAŢIA ENTROPIEI DE ACTIVARE A CURGERII, ÎN FUNCŢIE DE CONCENTRAŢIE ŞI TEMPERATURĂ ÎN SOLUŢII DE ELECTROLIT ŞI NEELECTROLIT.

Concentraţie neelectrolit, g/100 cm³	Concentraţie electrolit, mol.l⁻¹	$\Delta S_\eta^{\neq}$, cal. mol⁻¹ K⁻¹		
		20°C	25°C	30°C
0	0	5,6498	5,6597	5,6620
	0,2 NaCl	6,3098	6,3218	6,3201
	0,4 NaCl	7,0372	7,0536	7,0415
	0,6 NaCl	7,5208	7,5550	7,5308
	0,2 KCl	6,1023	6,0973	6,0858
	0,4 KCl	5,8365	5,8332	5,8211
	0,6 KCl	3,9962	4,0201	4,0339
5 Uree	0	6,6075	6,5879	6,5574
	0,2 NaCl	6,8109	6,7825	6,7379
	0,4 NaCl	6,8733	6,8382	6,7983
	0,6 NaCl	7,3436	7,2899	7,2316
	0,2 KCl	6,5945	6,5785	6,5415
	0,4 KCl	6,8607	6,8268	6,7924
	0,6 KCl	6,8576	6,8224	6,7858
10 Uree	0	5,8259	5,8077	5,7673
	0,2 NaCl	5,8003	5,7802	5,7330
	0,4 NaCl	6,4030	6,3818	6,3165
	0,6 NaCl	6,9795	6,9412	6,8339
	0,2 KCl	5,1232	5,1120	5,0805
	0,4 KCl	5,1171	5,0959	5,0712
	0,6 KCl	5,4494	5,4308	5,3851
15 Uree	0	4,7037	4,6248	4,6660
	0,2 NaCl	5,0184	5,0063	4,9534
	0,4 NaCl	4,9941	4,9875	4,9366
	0,6 NaCl	6,4515	6,3885	6,3042
	0,2 KCl	5,0116	5,0070	5,9666
	0,4 KCl	5,0720	5,0610	5,0198
	0,6 KCl	5,0808	5,0530	5,0115
2,5 HMT	0	5,9651	5,9553	5,9570
	0,2 NaCl	7,2051	7,1825	7,1627
	0,4 NaCl	7,6870	7,6543	7,6191
	0,6 NaCl	8,3955	8,3614	8,3181
	0,2 KCl	5,9419	5,9342	5,9254
	0,4 KCl	6,9177	6,8865	6,8514
	0,6 KCl	6,9303	6,8993	6,8425
5 HMT	0	7,0583	7,0496	7,0214
	0,2 NaCl	7,1713	7,1449	7,1135
	0,4 NaCl	7,2687	7,2520	7,2095
	0,6 NaCl	7,5054	7,4879	7,4445
	0,2 KCl	7,0590	7,0486	7,0122
	0,4 KCl	6,8293	6,8104	6,7759
	0,6 KCl	6,6228	6,6083	6,5699
10 HMT	0	7,9730	7,9644	7,9125
	0,2 NaCl	8,7290	8,7104	8,6346
	0,4 NaCl	9,4866	9,4486	9,3574
	0,6 NaCl	9,5866	9,5493	9,4640
	0,2 KCl	8,4597	8,4251	8,3653
	0,4 KCl	8,3290	8,2949	8,2257
	0,6 KCl	7,3781	7,3453	7,3138
0,002 PAA	0	6,2754	6,2791	6,2558
	0,2 NaCl	6,3494	6,3510	6,3399
	0,4 NaCl	6,4430	6,4697	6,4488
	0,6 NaCl	6,8143	6,8493	6,8227
	0,2 KCl	5,9763	5,9963	5,9722
	0,4 KCl	5,9757	5,9942	5,9719
	0,6 KCl	6,1078	6,1255	6,1016
0,01 PAA	0	6,5150	6,4936	6,4584
	0,2 NaCl	6,4938	6,4791	6,4422
	0,4 NaCl	8,0228	7,9963	7,9366
	0,6 NaCl	8,0525	8,0429	7,9858
	0,2 KCl	5,1610	5,1731	5,1501
	0,4 KCl	4,9566	4,9761	4,9514
	0,6 KCl	4,7839	4,8043	4,7811
0,002 PAA	0	6,4058	6,3734	6,3528
	0,2 NaCl	6,4610	6,4271	6,4003
	0,4 NaCl	8,2238	8,1791	8,1297
	0,6 NaCl	8,5375	8,4993	8,4425
	0,2 KCl	6,1836	6,1661	6,1415
	0,4 KCl	5,8109	5,8020	5,7772
	0,6 KCl	5,6737	5,6637	5,6396
0,04 PAA	0	7,1965	7,1855	7,1363
	0,2 NaCl	8,9679	8,9278	8,8451
	0,4 NaCl	9,7119	9,6704	9,5798
	0,6 NaCl	11,0389	10,9953	10,8848
	0,2 KCl	7,1474	7,1486	7,0917
	0,4 KCl	7,0498	7,0516	6,9924
	0,6 KCl	6,9815	6,9825	6,9217

Tabelul 4

VALORILE DIFERENȚEI POTENȚIALELOR CHIMICE DE ACTIVARE ÎN SOLUȚIE DE ELECTROLIȚI ȘI NEELECTROLIȚI.

Concentrație neelectrolit, g/100 cm³	Concentrație electrolit, mol. l⁻¹	$\Delta\mu_1^{0\neq} - \Delta\mu_0^{0\neq}$, kcal. mol⁻¹		
		20°C	25°C	30°C
0	0,2 NaCl	12,827	4,427	1,470
	0,4 NaCl	5,624	1,841	0,800
	0,6 NaCl	3,722	1,229	0,523
	0,2 KCl	—3,736	—1,888	—0,739
	0,4 KCl	—1,799	—0,919	+0,019
	0,6 KCl	—0,992	—0,132	+0,195
5 Uree	0,2 NaCl	21,629	25,132	26,402
	0,4 NaCl	10,769	12,607	13,194
	0,6 NaCl	7,216	8,434	8,794
	0,2 KCl	0,788	2,597	3,436
	0,4 KCl	0,686	1,589	2,001
	0,6 KCl	0,578	1,161	1,492
10 Uree	0,2 NaCl	25,962	27,699	30,285
	0,4 NaCl	12,952	13,842	15,127
	0,6 NaCl	8,765	9,350	10,231
	0,2 KCl	2,176	3,783	4,024
	0,4 KCl	1,271	2,057	2,362
	0,6 KCl	1,042	1,584	1,820
15 Uree	0,2 NaCl	29,307	31,082	32,888
	0,4 NaCl	14,732	15,618	16,520
	0,6 NaCl	9,844	10,434	11,036
	0,2 KCl	3,968	5,087	5,476
	0,4 KCl	2,096	2,656	2,852
	0,6 KCl	1,695	2,072	2,207
2,5 HMT	0,2 NaCl	16,289	15,287	14,578
	0,4 NaCl	8,184	7,954	7,331
	0,6 NaCl	5,523	5,370	4,955
	0,2 KCl	1,113	1,457	4,265
	0,4 KCl	0,637	0,810	2,213
	0,6 KCl	0,484	0,600	1,539
5 HMT	0,2 NaCl	13,234	12,509	11,965
	0,4 NaCl	6,596	6,340	6,069
	0,6 NaCl	4,530	4,358	4,175
	0,2 KCl	—2,790	0,302	2,320
	0,4 KCl	—1,311	0,236	1,247
	0,6 KCl	—0,835	0,218	0,907
10 HMT	0,2 NaCl	10,920	10,823	10,172
	0,4 NaCl	15,540	5,491	5,437
	0,6 NaCl	3,948	3,914	3,877
	0,2 KCl	—2,633	—1,426	+1,377
	0,4 KCl	—1,254	—0,642	0,779
	0,6 KCl	—0,816	—0,389	0,598
0,002 PAA	0,2 NaCl	12,675	4,266	1,472
	0,4 NaCl	5,548	1,761	0,800
	0,6 NaCl	3,722	1,175	0,524
	0,2 KCl	—5,576	—2,557	—1,591
	0,4 KCl	—2,718	—1,254	—0,738
	0,6 KCl	—1,603	—0,626	—0,309
0,01 PAA	0,2 NaCl	12,523	4,266	1,306
	0,4 NaCl	5,472	1,761	0,717
	0,6 NaCl	3,671	1,175	0,468
	0,2 KCl	—6,081	—2,558	—1,760
	0,4 KCl	—2,970	—1,254	—0,822
	0,6 KCl	—1,771	—0,626	—0,393
0,02 PAA	0,2 NaCl	11,761	3,943	1,139
	0,4 NaCl	5,091	1,599	0,634
	0,6 NaCl	3,417	1,066	0,412
	0,2 KCl	—6,250	—2,708	—1,929
	0,4 KCl	—3,055	—1,329	—0,907
	0,6 KCl	—1,826	—0,676	—0,421
0,04 PAA	0,2 NaCl	11,302	3,619	0,973
	0,4 NaCl	4,862	1,437	0,551
	0,6 NaCl	3,264	0,958	0,357
	0,2 KCl	—6,588	—2,725	—2,082
	0,4 KCl	—3,223	—1,337	—0,984
	0,6 KCl	—1,939	—0,682	—0,422

În cazul soluțiilor infinit diluate ($c \to 0$):

$$\Delta G^{\neq} = X_1 \Delta\mu_1^{0\neq} + (1 - X_1)\Delta\mu_0^{\neq} \qquad (11)$$

și deci

$$\Delta G^{\neq} - \Delta G_0^{\neq} = X_1\left(\Delta\mu_1^{0\neq} - \Delta\mu_0^{0\neq}\right) \qquad (12)$$

care reprezintă diferența dintre entalpiile libere de activare pentru un mol de soluție cu o concentrație c și un mol de solvent:

$$X_1\left(\Delta\mu_1^{0\neq} - \Delta\mu_0^{0\neq}\right) = RT \ln \frac{(1 + Bc)V}{V_0} \qquad (13)$$

Ecuația (13) ilustrează efectul înlocuirii a x moli solvent cu x_1 moli substanță dizolvată, deci precizează relația dintre coeficientul Jones-Dole și starea substanței dizolvate.

Tabelul 4 prezintă valoarea diferenței potențialelor chimice de activare a curgerii în soluțiile studiate, remarcînd valorile pozitive ale acestei diferențe în soluțiile apă —NaCl și valorile negative în soluțiile apă —KCl, scăderea diferenței cu creșterea concentrației de NaCl și creșterea acestei diferențe cu creșterea concentrației de KCl, în aceleași soluții.

În general, această valoare a diferenței potențialelor chimice de activare a curgerii ilustrează tendința ionilor de atracție și orientare a moleculelor de apă și neelectroliți.

Adăugarea ureei în soluțiile cu electrolit duce la o creștere considerabilă a valorii diferenței potențialelor chimice de activare a curgerii, creștere intensificată de mărirea concentrației de uree. Adaosul electrolitului în soluțiile cu uree provoacă atît în cazul NaCl cît și al KCl o scădere a acestui efect.

Concluzii

Folosind determinările experimentale de viscozitate în soluții apoase de electroliți și neelectroliți, s-a verificat valabilitatea ecuației liniare Jones-Dole în toate cazurile studiate. Din panta reprezentărilor liniare, s-au determinat valorile coeficientului B. Pentru soluțiile NaCl — apă, $B > 0$, iar pentru soluțiile KCl — apă $B < 0$, în conformitate cu datele din literatura de specialitate limitate la soluțiile apoase, respectiv la soluții cu APV [6].

În cazul soluțiilor de electroliți și neelectroliți, valorile coeficientului B depind de concentrația neelectrolitului și de temperatură. În general, efectul temperaturii corespunde la $\partial B/\partial T < 0$ pentru soluțiile cu NaCl, și $\partial B/\partial T > 0$, pentru cele cu KCl, ceea ce indică o reducere, respectiv o mărire a mobilității moleculelor de apă.

Se calculează mărimile termodinamice de activare, ale curgerii $\Delta H\eta^{\neq}$, $\Delta G\eta^{\neq}$, $\Delta S\eta^{\neq}$, care indică valori energetice proporționale cu creșterea concentrației electrolitului și dependența de concentrația de neelectrolit adăugat. Se observă, în mod evident, creșterea entalpiei și a entalpiei libere de activare a curgerii cu concentrația NaCl în soluțiile apă—NaCl și scăderea valorilor energetice, pe măsura creșterii concentrației de KCl în soluțiile apă — KCl.

Aceasta impune interpretarea prin implicarea ionilor de Na^+ şi K^+ în efectul de structurare sau de distrugere a structurii apei.

Se remarcă efectele adaosului de neelectrolit asupra valorilor energetice de activare a curgerii, şi anume, scăderea acestor valori la adaosul ureei şi PAA şi creşterea lor la adaosul de HMT. Aceasta indică influenţa neelectroliţilor folosiţi asupra stabilităţii structurale a soluţiei de bază (apă—electrolit).

Se calculează diferenţa potenţialelor chimice de activare a curgerii şi se studiază dependenţa acestei mărimi termodinamice de concentraţie şi temperatură.

Notaţii

η — coeficint de viscozitate, P
η_0 — coeficient de vîscoztıate al solventului pur, P
— vîscozitate cinematică, St
η_{mix} — vîscozitatea amestecului
t — timp, s
A — constantă din ecuaţia Jones-Dole, $mol^{-\frac{1}{2}} \cdot l^{\frac{1}{2}}$
B — coeficient Jones-Dole, $l \cdot mol^{-1}$
C — concentraţie molară, $mol \cdot l^{-1}$
ρ_1 — densitate, g/cm^{-3}
$E_\eta^{\neq}$ — energie de activare a curgerii, $kcal/mol^{-1}$
T_1 — temperatura termodinamică, K
h_1 — constanta lui Planck
$\Delta H_\eta^{\neq}$ — variaţia de entalpie de activare a curgerii, $kcal/mol^{-1}$
$\Delta G_\eta^{\neq}$ — variaţia de entalpie liberă de activare a curgerii, $kcal/mol^{-1}$
$\Delta S_n^{\neq}$ — variaţia de entalpie de activare a curgerii, cal. $mol^{-1} \cdot K^{-1}$
X_1 — fracţie molară
X_0 — fracţie molară a solventului pur
X_1 — fracţia molară a substanţei dizolvate
R — constanta gazului perfect
$\Delta\mu$ — potenţial chimic, $kcal \cdot mol^{-1}$
$\Delta\mu^{\neq}$ — potenţial chimic de activare a curgerii, $kcal \cdot mol^{-1}$
HMT — hexametilentetramină
PAA — poliacrilamidă
APV — alcool polivinilic

Bibliografie

1. KAMINSKY, L. Z. Phys. Chem. Fr. nr. 5, 1955, p. 154, nr. 8, 1956, p. 173.
2. FRANK, E. şi KONSKY, C.T.O., J. Phys. Chem., nr. 3, 1957, p. 61.
3. STOKES, R. H. şi MILLS, R., „Viscosity of Electrolytes and Related Proprietes", Pergamon Press, 1968, p. 41.
4. VONBATESAN, V. K. şi SURYANAROYANA, G. V., J. Phys. Chem. nr. 60, 1956, p. 775.
5. GLASSTONE, S., KAIDLER, K. şi EYRING, H. „The Theory of Rate Process", McGraw Hill, New York, 1941.
6. HUQUE, M. şi SĂNDULESCU, D. Rev. Roumaine Chim. 29, nr. 1, 1984, p. 55.
7. HÖLSZKY, C., SUCIU, C. şi SĂNDULESCU, D., Rev. Roumaine Chim. 19, 1974, p. 887.
8. ROBINSON, R. şi STOKES, R., „Electrolytes Solutions", 2nd edition, Butterworths, London, 1959.
9. FRANKS, F., „Physico-Chemical Process in Mixed Aqueous Solvents,"
10. HARNED, H. S. şi OWEN, B. B., „The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions", Reinhold Publishing Corp, New York, 1958.
11. MIYAJIMA, K., SAWADA, M. şi NAKAGAKI, M., Bull. Chem. Soc. Jpn, 56, 1954—1957, 1983, p. 3556.
12. CRESCENZI, V., QUADRIFOGLIO, F. şi VITAGLIANO, V. J. Phys. Chem. 71, nr. 2, 1967, p. 2313.
13. FORT, J. şi MOORE, W. R., Trans. Farad. Soc. 61, 1965. p. 2102
14. TSCHACHE, C., VOGEL, L. şi SCHBERT, H., Z. Phys. Chemie 268, nr. 15, 1987, p. 124.
15. PALEPU, R., JOHNSON, R. şi ROLLS, W., Electrochimica Acta, nr. 30, 1985, p. 69.
16. PALEPU, R., FIDGEN, C. şi HENNESSEY, K., Z. Phys. Chemie 266, nr. 5S, 1985, p. 1962.
17. MARTINUS, N. şi VINCENT, C. A., Farad. Trans. nr. 72, p. II, 1976, p. 2505
18. MIYAJIMA, K., SAWADA, M. şi NAKAGAKI, M., Bull. Chem. Soc. JPN., nr. 55, 1982. p. 3101.
19. TAMAKI, K., OHARA, Y., KURACHI, H., AKIYAMA, M. şi ODAKI, H., Bull. Chem. Soc. Jpn., 47, nr. 2, 1974, p. 384.
20. GORSKI, N., Z. Phys. Chemie, 264, nr. 4S, 1984, p. 640.

Intrat în redacţie: 6.X.1988

brevete

PROCEDEU DE PURIFICARE A ALFA-NAFTOLULUI

Brevet R.S.R. nr. 92847

Invenţia se referă la un procedeu de purificare avansată a alfa-naftolului tehnic care conţine ca impuritate principală beta-naftolul. Se recristalizează 1-naftolul dintr-un amestec de benzină de extracţie — fracţia 80—120°C şi N-dimetilanilină — soluţie în benzină de concentraţie 5—20%, la un raport în greutate de produs tehnic/amestec de solvenţi de 1/2—1/5, după care se usucă.

Invenţia prezintă următoarele avantaje:

— îmbunătăţirea randamentelor în produsul purificat;

— eliminarea operaţiei de uscare a produsului purificat;

— reducerea efortului de investiţie pe instalaţie;

— produsul purificat poate fi utilizat la sinteza 1-naftil-N-metilcarbamatului şi la alte sinteze de medicamente şi produse cosmetice.

Dosar nr. 120340
Data înregistrării: 11.10.85
Data publicării: 31.12.87
Int. Cl.[4]: CO7C39/14

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice, Bucureşti.
Titular: Combinatul Chimic, Rm. Vilcea

PROCEDEU DE PREPARARE A UNUI ADITIV DETERGENT DISPERSANT

Brevet R.S.R. nr. 86531

Invenţia se referă la un procedeu de preparare a unui aditiv detergent dispersant destinat ameliorării calităţii uleiurilor de motoare.

Conform procedeului descris, se condensează anhidrida polibutenilsuccinică cu polialchilenpoliamino la un raport molar cuprins între 0,9 şi 0,5 mol poliamină/mol anhidridă, la temperatura de 60—150°C cu eliminarea concomitentă a apei de reacţie, compusul succinimidic astfel obţinut fiind tratat cu acid boric în proporţie de 0,5—1,5 mol acid boric/atom azot, la temperatura de 70—150°C cu eliminare concomitentă a apei de reacţiei timp de circa 10 h, urmată de separarea finală prin filtrare.

Procedeul conform invenţiei, prezintă următoarele avantaje:

— permite obţinerea unor proprietăţi detergente îmbunătăţite la temperaturi ridicate, ceea ce recomandă utilizarea aditivului pentru ulei de motoare sever solicitate şi obţinerea unor proprietăţi anticorosive îmbunătăţite.

Dosar nr. 112899
Data înregistrării: 16.12.83
Data publicării: 30.03.85
Int. Cl.[4]: C10M1/18
C10M1/32

Solicitant: Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică, Proiectare pentru Rafinării, Ploieşti
Titular: Combinatul Petrochimic, Teleajen, judeţul Prahova

MIHAIL IONESCU
IOANA MIHALACHE
VIORICA DUMITRIU
FELICIA STOENESCU
VASILE ION

Polimerizarea anionică a propilenoxidului cu contraionul alcalin complexat

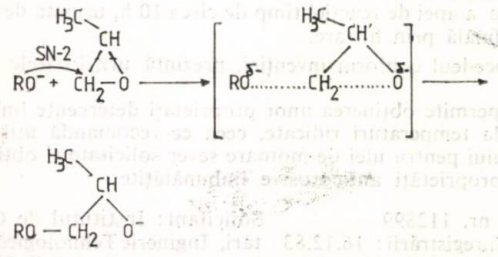
C.Z.: 66.095.26:678.644'142

Se prezintă un nou procedeu de accelerare a polimerizării anionice a propilenoxidului prin complexarea contraionului alcalin (K^+) cu diferiți liganzi. În urma complexării contraionului alcalin, se mărește gradul de disociere a centrului activ de tip alcoolat și, odată cu acesta, viteza de deschidere a ciclului oxiranic, în substituțiile de tip SN-2 ionii liberi fiind mult mai activi decît perechile de ioni nedisociați. Efectul diferiților liganzi a fost apreciat prin măsurători de conductibilitate electrică corelate cu urmărirea cineticii de polimerizare anionică a propilenoxidului.

A new process for the acceleration of the anionic polymerization of the propyleneoxide by the complexing of the alkaline counterion (K^+) with different ligands is presented. As a result of the complexing of the alkaline counterion, the dissociation degree of the alcoholate type active center increases with the ring opening rate of the oxiranic cycle because in the SN-2 substitutions, the free ions are more active than the nondissociated ion pairs. The effect of different ligands has been estimated by electric conductivity measurements parallel to the kinetic study of the anionic polymerization of the propyleneoxide.

Представляется новый способ ускорения анионной полимеризаци оксида пропилена путём образования комплексов щелочного контраиона (K^+) с разными лиганиами. Вследствие образования комплекса щелочного контраиона увеличивается степень диссоциации активного центра типа алкоголята, одновременно с этим, скорость раскрытия оксиранового цикла; при замещении типа SN—2 свободные ионы значительно активнее недиссоции рованныхи ионных пар. Влияние различных лигандов оценивалось путем измерения электиропроводности, коррелированной с прослеживанием кинетики анионной полимеризации оксида пройлена

Reacția de poliadiție în cataliza bazică (NaOH, KOH) a propilenoxidului (PO) la compuși polihidroxilici inițiatori de lanț, ca: propilenglicolul, glicerina, trimetilolpropanul, sorbita, zaharoza etc., stă la baza unor importante procese industriale de sinteză a polieterilor polioli pentru poliuretani [1]. Polimerizarea anionică a alchilenoxizilor este în esență o reacție de substituție nucleofilă bimoleculară SN-2, care are loc prin atacul nucleofil al anionilor de tip alcoolat, la unul dintre atomii de carbon ai ciclului oxiranic, de regulă la cel mai puțin împiedicat steric [2]:



Dr. ing. MIHAIL IONESCU, chim. IOANA MIHALACHE, ing. VIORICA DUMITRIU, dr. chim. FELICIA STOENESCU și fiz. VASILE ION, ICECHIM — București. Centrul de Cercetări pentru Materiale Plastice.

Experiența a numeroase reacții de substituție nucleofilă (de exemplu reacțiile de tip Williamson [3—5]), care implică participarea unor perechi de ioni (în cazul polimerizării PO anionul alcoolat cu cationul alcalin), a demonstrat faptul că ionii liberi, disociați, coexistă cu perechile de ioni nedisociate, ambele specii ionice participînd la reacție cu viteze diferite:

$$RO^-, K^+ \overset{K_D}{\rightleftharpoons} RO^- + K^+$$

pereche de ioni nedisociați — ioni liberi, disociați

$$K_D = \frac{[RO^-][K^+]}{[RO^-K^+]} = [C]\frac{\alpha^2}{1-\alpha}$$

unde:

K_D este constanta de disociere;
$[C]$ — concentrația inițială de catalizator $[RO^- K^+]_0$;
α — fracția de ioni liberi.

Constanta de disociere K_D (respectiv fracția de ioni liberi α) depinde puternic de mediul de reacție,

mediile puternic polare cu constante dielectrice mari ($\varepsilon > 30$—40) conduc la un procent ridicat de ioni liberi, iar în mediile cu constante dielectrice mici ($\varepsilon < 15$) nu există practic ioni liberi, ci numai perechi de ioni nedisociați [3]. Spre deosebire de perechile de ioni nedisociate, care nu conduc curentul electric [3], ionii liberi, datorită mobilității lor ridicate, asigură conductibilitatea electrică a mediului, precum și o reactivitate mult mai mare în reacțiile de substituție nucleofilă bimoleculară (SN-2) sau în orice altă reacție care implică participarea unor specii ionice (de exemplu polimerizările anionice ale monomerilor vinilici, dienici și heterociclici).

Creșterea procentului de ioni liberi se poate realiza nu numai prin utilizarea unor solvenți cu constante dielectrice mari, cum sînt solvenții aprotici dipolari (dimetilformamida, dimetilsulfoxidul, N-metilpirolidona, hexametilfosfortriamida), ci și prin complexarea selectiva a contraionilor alcalini cu liganzi adecvați, care asigură o separare eficientă a cationului de anion și activarea acestuia din urmă.

Dintre liganzii cei mai eficienți pentru complexarea ionilor metalelor alcaline se menționează marele succes obținut în ultimii ani cu eteri coroană, criptați și sferanzi pentru sinteza cărora C. I. Pedersen, I. M. Lehn și D. I. Cram au primit, în 1987, premiul Nobel pentru chimie.

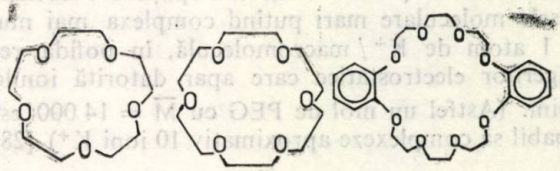
În literatura de specialitate sînt prezentate numeroase lucrări care se referă la accelerarea reacțiilor de polimerizare anionică a diferiților monomeri prin complexarea contraionilor alcalini cu eteri coroană și criptați. S-au obținut astfel succese deosebite privind accelerarea reacțiilor de polimerizare a aldehidelor [6], lactonelor [7—9], alchilenoxizilor [10—11], propilensulfurii [12—13], metacrilatului de metil [10], stirenului [14], butadienei și izoprenului [14, 15].

Tendința metalelor alcaline de a forma combinații complexe este redusă din cauza configurației stabile de gaz rar a ionilor pe care îi formează, precum și din cauza razelor mari și acțiunii polarizante slabe pe care o au acești ioni monovalenți. Tendința de a forma combinații complexe scade de la Li^+ la Cs^+ odată cu creșterea razei ionice. Numărul de coordinare al K^+ este 4 sau 6 [16].

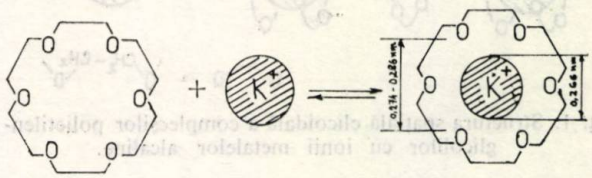
Eterii coroană (sintetizați de Pedersen în 1967 [17—21]) sînt eteri macrociclici (de regulă, oligomeri ciclici ai etilenoxidului, sau cu o pondere ridicată de unități structurale —O—CH_2—CH_2—), care conțin 9—60 de atomi în ciclu, dintre care 3—20 sînt atomi de oxigen. Aceștia posedă cavități circulare, care, în funcție de mărimea ciclului și diametrul ionic al ionilor alcalini, îi complexează pe aceștia din urmă, selectiv (stabilitatea cea mai mare o au complecșii la care ionii au diametrul apropiat de diametrul cavității), prin forțe pur electrostatice (interacțiuni ion — dipol). Această creștere de stabilitate a complecșilor, comparativ cu analogii aciclici, se numește „efect macrociclic'.

În această lucrare, pornind de la informațiile din literatura de specialitate prezentate, s-a studiat accelerarea reacției de polimerizare anionică a propilenoxidului prin complexarea contraionului alcalin (K^+), cu diferiți liganzi: eteri coroană, criptați, dar și liganzi de eficiență mai mică, dar mult mai accesibili și mai economici, ca: polietilenglicolii, fosfinoxizii, piridin-N-oxidul și aminele bidentate.

În reacția de polimerizare a PO s-au utilizat trei eteri coroană reprezentativi pentru complexarea K^+ din alcoolatul de K^+, specia activă catalitic: dibenzo-18-coroană-6, 18-coroană-6 și 15-coroană-5:



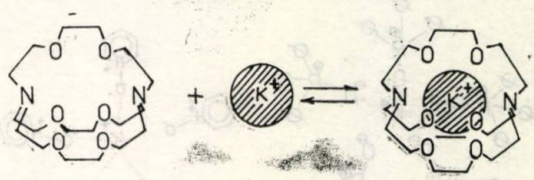
15-coroană-5 18-coroană-6 dibenzo-18-coroană-6



Criptații (sintetizați de Lehn [22]) sînt substanțe macropoliciclice, care conțin cavități cu forme și mărimi potrivite și care formează complecși de incluziune de o stabilitate excepțională cu metale alcaline, precum și o ecranare a cationului complexat față de atomii vecini.

Prin includerea unui ion de metal alcalin în cavitatea unui ligand macrociclic sau macropoliciclic apare o specie cationică de dimensiuni foarte mari, avînd diametrul de circa 10 Å, cu 6—7 Å mai mult decît cel mai voluminos metal alcalin, cesiul ($d_{\text{ionic}} = 3{,}3$ Å). Se obțin astfel specii ionice care se comportă ca și metale alcaline supergrele, cum este criptatul de potasiu ($K^+ \subset 2{,}2{,}2$). Avînd o densitate de sarcină scăzută, acești cationi interacționează mai slab cu anionii decît metalul necomplexat, rezultînd o separare cation — anion (de menționat că separarea nu este totală, existînd și perechi de ioni nedisociate cation complexat — anion [23]).

În experimentările de accelerare a polimerizării anionice a PO s-a utilizat criptatul [2,2,2]:



Polietilenglicolii (PEG) pot fi considerați ca forme polimerice ale „glimelor". Este cunoscut faptul că „glimele", dimetileterii oligoetilenglicolilor, cu formula generală:

$$CH_3—O—(-CH_2—CH_2—O—)_n CH_3 \qquad n = 1, 2, 3, 4, 5, 6 \ldots$$

sînt agenți de complexare eficienți pentru metalele alcaline, stabilitatea complecșilor rezultați crescînd cu lungimea catenei. În ultimii ani s-a acordat o

atenție tot mai mare accelerării reacțiilor de substituție nucleofilă prin complexarea ionilor metalelor alcaline cu polietilenglicoli, liganzi mult mai accesibili și economici decît eterii coroană, criptații sau glimele [24—28].

Complecșii PEG cu ionii metalelor alcaline au structura prezentată în figura 1. Complecșii cei mai stabili se obțin cu PEG care au gradul de polimerizare $\geqslant 7$ unități monomerice, stabilitatea lor crescînd cu gradul de polimerizare. Complecșii sînt neselectivi și au o structură spațială elicoidală, masele moleculare mari putînd complexa mai mult de 1 atom de K^+ / macromoleculă, în pofida respingerilor electrostatice care apar datorită ionilor vecini. (Astfel un mol de PEG cu $\overline{M} = 14\,000$ este capabil să complexeze aproximativ 10 ioni K^+) [28]:

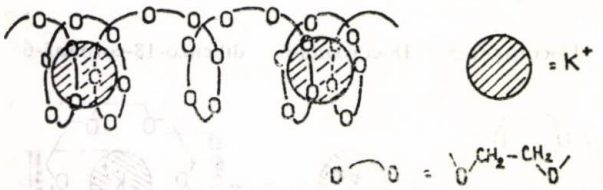
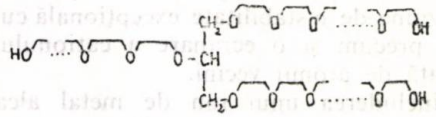


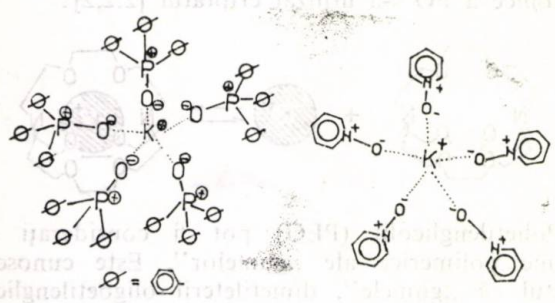
Fig. 1. Structura spațială elicoidală a complecșilor polietilenglicolilor cu ionii metalelor alcaline.

PEG în stea au eficiență apropiată de cei liniari la aceeași masă moleculară:

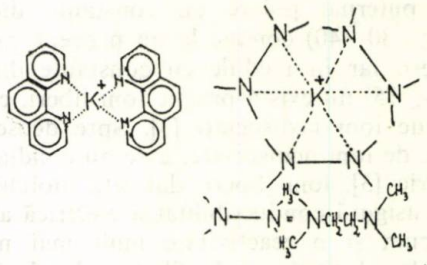


În lucrare se utilizează pentru prima dată polietilenglicolii pentru accelerarea reacției de polimerizare anionică a PO.

Trifenilfosfinoxidul și piridin-N-oxidul sînt printre puținii liganzi monodentați cunoscuți pentru complexarea metalelor alcaline, fapt ce se datorește legăturilor $P \rightarrow O$ și, respectiv, $N \rightarrow O$ puternic polarizate. Ionii alcalini sînt coordinați de către atomii de oxigen cu sarcini parțiale negative, numărul de coordinare în acești complecși fiind 4 sau 5 [20]:



Aminele bidentate ca 1,10-fenantrolina și tetrametiletilendiamina sînt liganzi cunoscuți ai metalelor alcaline, numărul de coordinare fiind 4 pentru 1,10-fenantrolina, respectiv 6, pentru tetrametiletilendiamina [4, 20]:



Datele experimentale obținute, corelate cu o serie de date contradictorii din literatura de specialitate, au demonstrat faptul că ecuațiile cinetice elaborate pînă în prezent nu reflectă complexitatea reală a reacției de polimerizare anionică a propilenoxidului. În urma studiului s-a elaborat o nouă ecuație cinetică pentru polimerizarea anionică a propilenoxidului, care ține cont și de dependența complexă a acesteia, de gradul de disociere al alcoolatului alcalin și de concentrația de grupe hidroxil din sistem.

I. Partea experimentală

Reacția de polimerizare anionică a propilenoxidului s-a realizat prin poliadiția treptată a monomerului la glicerolatul de K^+ (obținut „in situ" prin reacția glicerinei cu KOH și distilarea apei la vid). Temperatura de lucru a fost de $120 \pm 0{,}5°C$, reglată cu ajutorul unui termostat cu ulei siliconic, iar presiunea de 3 kgf/cm^2, (sub pernă inertă de azot dezoxigenat). Cinetica polimerizării anionice s-a urmărit prin metode clasice manometrice (s-a urmărit scăderea de presiune în timp după adiția unei cantități controlate de monomer) și dilatometrice, pe baza unor curbe de etalonare stabilite în prealabil. Cele două metode au condus la rezultate apropiate.

Conținutul în grupe hidroxil al polieterilor intermediari și finiți s-au determinat prin metoda ftalării (ASTM 1689—1969), iar conținutul în duble legături, prin metoda clasică cu acetat mercuric (ASTM 1689-1969).

Conductibilitatea electrică λ s-a determinat cu ajutorul unei instalații clasice, la frecvența de 1000 Hz și tensiunea de 20 V pe o celulă tip FERISOL cu electrod central. Gradul de disociere α s-a determinat grafic în mod uzual din măsurătorile de conductibilitate electrică în funcție de concentrația speciei ionice [29].

1. *Materii utilizate*

Propilenoxid: Combinatul Chimic — Rm. Vîlcea, puritate 99,9%, purificat prin refluxare pe hidrură de Ca. Conținut în apă 0,001%.

Hidroxid de potasiu: Combinatul Chimic — Turda, concentrație 42%.

Glicerină: Dow, puritate 99,5%.

Liganzii utilizați: eterii coroană (dibenzo-18-coroană-6; 15-coroană-5), criptatul [2,2,2], reactivi de puritate > 98% (Merck-Schuchardt).

Polietilenglicolii (M = 200, 600, 1000, 20000), de puritate ridicată pentru cromatografie de gaze (Merck).

Polietilenoxizii trioli s-au sintetizat prin adiția etilenoxidului la glicerină în cataliză bazică (KOH), cu $\overline{M} = 600$ și $\overline{M} = 3000$.

Trifenilfosfinoxidul 98%, 1,10-fenantrolină și tetrametiletildiamina, reactivi analitici (Merck-Schuchard).

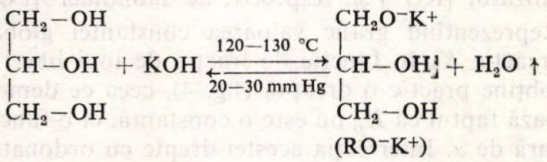
Piridin-N-oxidul a fost sintetizat prin reacția clasică a piridinei cu apa oxigenată (30%), în mediu de acid acetic [30].

II. Rezultate și discuții

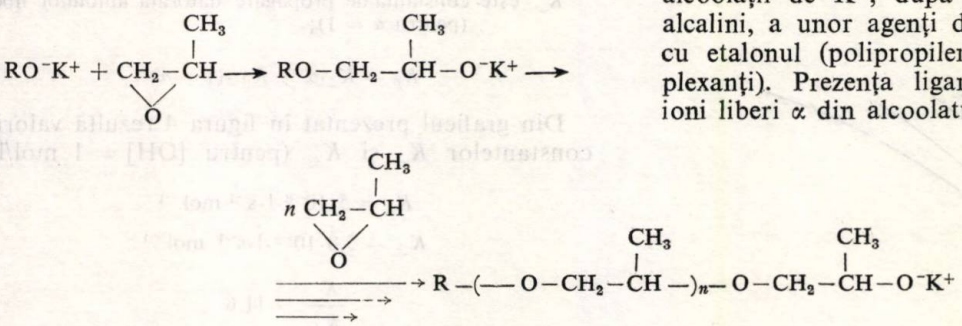
1. *Efectul ligandului*

Mecanismul reacției de poliadiție a PO la glicerină (s-au la orice alt alcool inițiator de lanț), unanim acceptat pînă în prezent, este următorul:

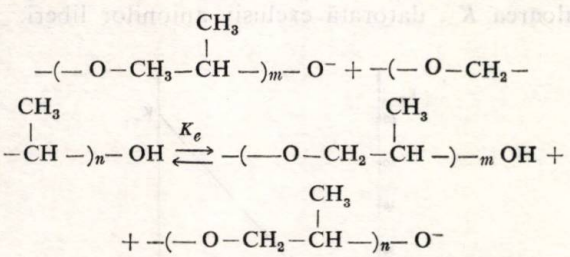
Glicerina este transformată în alcoolat de K^+ (glicerolat de K^+) prin reacție cu KOH și îndepărtarea apei la vid, pentru deplasarea spre dreapta a echilibrului reacției:



Alcoolații de K^+ formați atacă atomii de carbon ai ciclului epoxidic, prin deschiderea căruia se generează un nou alcoolat de K^+, capabil să atace o nouă moleculă de monomer:



Între grupele alcoolat și toate grupele hidroxil se stabilește un echilibru cu constanta de echilibru $K_e \approx 1$ [3], astfel încît orice grupă hidroxil din sistem poate fi considerată inițiatoare de lanț cu egală probabilitate:



Grupele hidroxilice din sistem (după blocarea hidroxililor primari ai glicerinei cu 1—2 unități de PO) sînt pe tot parcursul reacției, indiferent de lungimea catenei polimere, practic în totalitate grupe hidroxilice secundare (94—96% hidroxil secundar), dovadă a unui atac nucleofil normal așa cum s-a demonstrat prin cinetica reacției cu anhidrida ftalică, spectrele de RMN de ^{13}C și de ^{19}F ale derivaților trifluoracetilați.

Catalizatorul tip alcoolat de K^+ se află dizolvat în mediul lichid de polipropileonxid, polimer care solvatează slab ionii alcalini. Pentru a vedea care este gradul de disociere al alcoolatului alcalin în matricea de polipropilenoxid, s-au efectuat studii de conductibilitate electrică, conductibilitate datorată exclusiv ionilor liberi. Conductibilitatea electrică a polieterilor alcalini, bruți (la 0,025 echiv. K^+/l) este $\lambda = 0{,}9 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$, foarte mică și apropiată de conductibilitatea polieterilor purificați avansat pe coloane cu pat mixt (anionit + cationit) de schimbători de ioni, de $0{,}3 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$.

Această diferență mică de conductibilitate electrică indică clar faptul că gradul de disociere al alcoolatului de K^+ în mediul de polipropilenoxid este foarte mic, fracția de ioni liberi α fiind de numai 0,013—0,02 (adică din 100 moli de alcoolat, numai 1,3—2 moli sînt disociați în ioni liberi).

În figura 2 se poate observa creșterea deosebit de puternică a conductibilității electrice a polieterilor alcalini bruți la adiționarea unui agent de complexare, care este PEG — 1000 (23 de unități structurale de EO), pînă la atingerea unui palier, la aproximativ $\lambda = 300 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1}\ m^{-1}$, după care oricît ar crește concentrația de ligand, conductibilitatea electrică nu mai crește (ionul K^+ este saturat de ligand).

În tabelul 1 se prezintă fracția de ioni liberi α din alcoolații de K^+, după adiția la polieterii bruți alcalini, a unor agenți de complexare, comparativ cu etalonul (polipropilenoxidul alcalin fără complexanți). Prezența liganzilor mărește fracția de ioni liberi α din alcoolatul de K^+ de 8—40 de ori, comparativ cu etalonul, în funcție de natura și concentrația agentului de complexare. PEG — 200, 600, 1000, 3000 conduc la o fracție de ioni liberi $\alpha = 0{,}16$—$0{,}19$, obținîndu-se valori de $\alpha = 0{,}2$—$0{,}33$ în cazul PEG = 6 000, 20 000, trifenilfosfinoxidului, piridin-N-oxidului și eterului coroană dibenzo-18-coroană-6, culminînd cu valori de $\alpha = 0{,}42$, pentru eterul coroană 18-coroană —6 și $\alpha = 0{,}5$ pentru

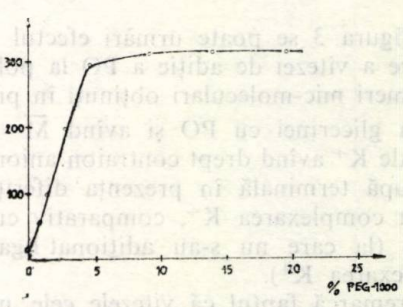


Fig. 2. Variația conductibilității electrice a polieterilor alcalini bruți în funcție de concentrația de PEG-1000 ca ligand al K^+. $[K^+] = 0{,}025$ echiv./l; $t = 100°C$.

Tabelul 1

EFECTUL NATURII LIGANDULUI ASUPRA FRACȚIEI DE IONI LIBERI α [H/l] = 0,025 echiv/l; t = 100°C

Ligand	α
PEG-200	0,16
PEG-600	0,18
PEG-1000	0,19
PEG-6000	0,30
PEG-20000	0,28
TFFO	0,20
DB-18-Coroană-6	0,33
18-Coroană-6	0,42
Criptat [2, 2, 2]	0,50
Etalon	0,013—0,02

criptatul [2,2,2]. Deci, chiar în prezența celui mai eficient ligand, criptatul [2,2,2], numai un procent de 50% din alcoolatul alcalin este disociat în ioni liberi, restul fiind perechi de ioni nedisociate anion-K^+ complexat.

$$RO^-K^+ + L \rightleftarrows RO^-K^+ \cdot L \rightleftarrows RO^- + K^+ \cdot L$$

L = agentul de complexare

Bazați pe efectul de creștere a fracției de ioni liberi prin disocierea alcoolaților de K^+ în prezența diferiților agenți de complexare, s-a studiat efectul acestor liganzi asupra vitezei de polimerizare anionică a propilenoxidului.

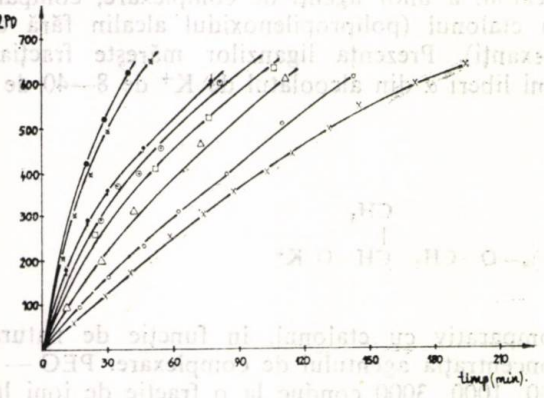


Fig. 3. Variația cantității de PO adiționate în timp, în prezența diferiților agenți de complexare a ionului [K+]; K+ = 0,025 echiv./l; $t = 120 \pm 0{,}5$°C; p = 3 kgf/cm²; x—x — etalon (K+ necomplexat) O—O— tetrametiletilendiamină; Δ—Δ — trifenilfosfinoxid și piridin N-oxid; □—□ — PEG = 600, PEG = 1000, PEG = 3000, (triol); ⊙—⊙ — PEG = 600, PEG = 2000; ø—ø — dibenzo 18-coroană-6; ●—● — 18-coroană-6; ●—● — criptat [2, 2, 2].

În figura 3 se poate urmări efectul marcant de creștere a vitezei de adiție a PO la polieterii trioli (oligomeri mic-moleculari obținuți în prealabil prin reacția glicerinei cu PO și având $\overline{M}$ = 600—700), ionul de K^+ având drept contraion anionul alcoolat, ca grupă terminală în prezența diferiților liganzi pentru complexarea K^+, comparativ cu o sinteză-etalon (la care nu s-au adiționat liganzi pentru complexarea K^+).

Se remarcă faptul că vitezele cele mai mari de adiție se realizează în prezența criptatului [2,2,2] și a eterului coroană 18-coroană-6, rezultînd o reducere de circa 5 ori a timpului necesar adiționării aceleiași cantități de monomer, comparativ cu etalonul.

Urmează apoi, în ordine descrescătoare, sintezele care au utilizat eterul coroană dibenzo-18-coroană—6, polietilenglicolii înalt-moleculari (PEG—6000, PEG—20 000), polietilenglicolii cu $\overline{M}$ = 600, 1000, 3000, trifenilfosfinoxidul, tetrametiletilendiamina și 1,10-fenantrolina. Ordinea de reactivitate rezultată este de fapt ordinea stabilității complecșilor ligand —K^+. Complecșii de stabilitate ridicată conduc la un procent mai ridicat de ioni liberi, disociați, de reactivitate superioară perechilor de ioni nedisociați, fapt ce explică efectul de accelerare observat.

Dacă se consideră concentrația de grupe hidroxil constantă, atunci viteza de polimerizare a PO este descrisă de ecuația cinetică de ordinul II:

$$-\frac{d[PO]}{dt} = K_2[RO^-][PO] \qquad (1)$$

(fiind de ordinul 1 în raport cu concentrația de catalizator [RO^-] și, respectiv, de monomer [PO]).

Reprezentînd grafic valoarea constantei globale de reacție K_p în funcție de fracția de ioni liberi α, se obține practic o dreaptă (fig. 4), ceea ce demonstrează faptul că K_p nu este o constantă, ci o funcție liniară de α. Intersecția acestei drepte cu ordonatele dă valorile constantelor individuale, și anume:

$K_\pm$ este constanta de propagare datorată perechilor de ion nedisociați. (pentru $\alpha = 0$);

K_- este constanta de propagare datorată anionilor liberi (pentru $\alpha = 1$);

$$K_p = K_- \cdot \alpha + K_\pm \cdot (1 - \alpha)$$

Din graficul prezentat în figura 4 rezultă valorile constantelor K_- și $K_\pm$ (pentru [OH] = 1 mol/l):

$$K_- = 5 \cdot 10^{-3} \cdot l \cdot s^{-1} \text{ mol.}^{-1}$$

$$K_\pm = 5{,}8 \cdot 10^{-2} \cdot l \cdot s^{-1} \text{ mol.}^{-1}$$

$$\frac{K_-}{K_\pm} = 11{,}6$$

Ca o consecință a celor prezentate, K_p ia valori între $K_\pm$ și K_-, care sînt adevăratele constante de viteză ale reacției, fiind o funcție de α. Chiar și cel mai eficient ligand, criptatul [2,2,2] conduce la o valoare pentru K_p de aproximativ 50% din valoarea K_-, datorată exclusiv anionilor liberi.

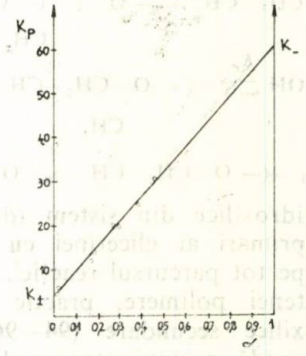


Fig. 4. Variația K_p funcție de fracția de ioni liberi α, [K+] = 0,025 echiv./l

2. *Efectul concentrației de grupe hidroxil*

Gee [32], Gladkovski [33] și Becker și colaboratorii [11] au demonstrat că cinetica reacției de polimerizare anionică a PO, catalizată de alcoolați alcalini, este de ordinul II, (ecuația 1) independentă de concentrația de grupe hidroxil (deci de ordinul 0 în raport cu grupele OH).

Béchet [34], atît pentru polimerizarea anionică a PO, cît și a EO, susține faptul că viteza de polimerizare a PO este dependentă de concentrația de grupe hidroxil. Ecuația (1) este valabilă numai pentru concentrație constantă de grupe OH, situație în care [OH] = ct. și face parte integrantă din constanta K_2.

În prezența unui mare exces de alcool, Shigematsu și colaboratorii [31] au găsit că viteza de adiție a EO și, PO la alcooli este de ordinul III, fiind deci de ordinul I în raport cu alcoolul:

$$-\frac{d[PO]}{dt} = K_3 [RO^-] [PO] [OH] \qquad (2)$$

În cazul prezentat în această lucrare, al adiției PO la glicerină, această situație se regăsește numai la începutul reacției, cînd se adiționează primii moli de PO la grupele OH ale glicerinei, după care grupele OH nu se mai află în exces.

Ishii și Sekiguci [31] au propus pentru propoxilarea 2-etilhexanolului în prezența izopropilatului de sodiu următoarea ecuație cinetică, care în esență este suma a două viteze de reacție, una de ordinul 0 și una de ordinul I în raport cu grupele OH:

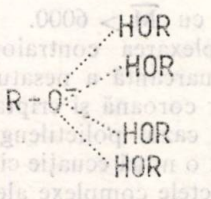
$$-\frac{d[PO]}{dt} = (K + K' \cdot [ROH])[RO^-][PO] =$$

$$= K[RO^-][PO] + K' \cdot [RO^-][PO][ROH]. \qquad (3)$$

În condițiile de reacție ($t = 120 \pm 0{,}5°C$, și $p = 3$ kgf/cm²), dacă se reprezintă grafic valoarea constantei K_2, conform ecuației (1), în funcție de concentrația de grupe hidroxil și de prezența sau absența agenților de complexare pentru K^+, se constată faptul că K_2 este mare la valori mici ale concentrației de grupe OH și mică la valori mari (pe domeniul 0,5—5 moli/l).

Păstrînd aceeași alură a curbei, în prezența agenților de complexare, K_2 are valori mult mai mari decît în cazul polimerizării-etalon, așa cum se poate observa și în figura 5.

Scăderea valorii constantei de viteză se poate explica prin cunoscutul efect de solvatare a ani-



onilor alcoolat de către grupele hidroxil, fapt care conduce la scăderea nucleoficității acestuia și la încetinirea vitezelor reacției de substituție nucleofilă bimoleculară.

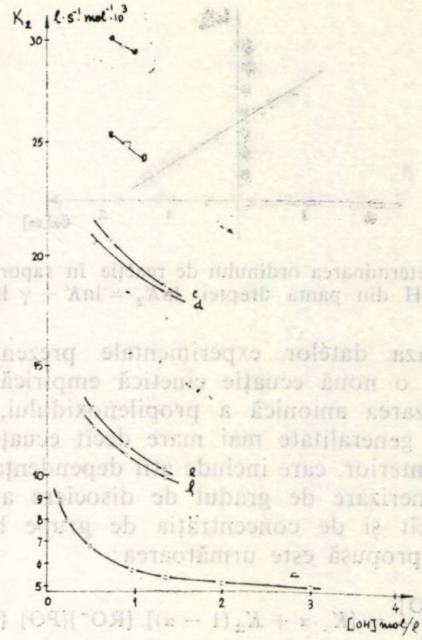
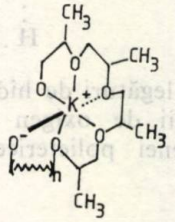


Fig. 5. Variația K_2 (conform ecuației I), funcție de concentrația de grupe hidroxil și de natura liganzilor utilizați pentru complexarea K^+ la polimerizarea anionică a PO:
E — etalon; *a* — criptat [2, 2, 2]; *b* — 18-coroană-6; *c* — dibenzo-18-coroană-6; *d* — PEG-6000; *e* — PEG-1000; *f* — PEG-600. [K] = 0,025 echiv./l; $t = 120 \pm 0{,}5°C$; $p = 3$ kgf/cm²

Creșterile mari ale constantei de viteză la mase moleculare mari ale catenei de polipropilenoxid pot fi explicate, la fel ca și la masele moleculare mari de polietilenoxid, și prin creșterea ușoară a gradului de disociere a speciei ionice prin solvatarea ionului K^+ de către propria catenă polieterică, fapt observat și de Béchet [34]:



Rezultă faptul că K_2 este o funcție de OH și se propune următoarea formă a acestei funcții:

$$-\frac{d[PO]}{dt} = K_2[RO^-][PO] = K[RO^-][PO][OH]^\gamma$$

$$K_2 = K[OH]^\gamma$$

$$\ln K_2 = \ln K + \gamma \ln [OH]$$

Reprezentînd grafic $\ln K_2 = f.$ (ln [OH]) s-a obținut o dreaptă a cărei pantă este $\gamma = 0{,}225$, adică ordinul de reacție în raport cu grupele hidroxil (fig. 6).

Utilizînd datele lui Béchet [34], pentru polimerizarea anionică a etilenoxidului, s-a obținut $\gamma = 0{,}3$.

Din datele prezentate rezultă un fapt surprinzător, și anume că ordinul de reacție al polimerizării anionice a propilenoxidului în raport cu grupele hidroxil este fracționar.

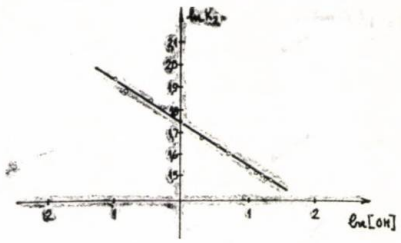


Fig. 6. Determinarea ordinului de reacţie în raport cu grupele OH din panta dreptei $\ln K_2 = \ln K + \gamma \ln[OH]$

Pe baza datelor experimentale prezentate se propune o nouă ecuaţie cinetică empirică pentru polimerizarea anionică a propilenoxidului, cu un grad de generalitate mai mare decît ecuaţiile elaborate anterior, care include atît dependenţa vitezei de polimerizare de gradul de disociere a speciei ionice, cît şi de concentraţia de grupe hidroxil. Ecuaţia propusă este următoarea:

$$-\frac{d[PO]}{dt} = [K_{-}\cdot\alpha + K_{\pm}(1-\alpha)]\ [RO^{-}][PO]\ [OH]^{\gamma}$$

unde: la $t = 120 \pm 0{,}5°C$ şi $p = 3$ kgf/cm²:

$$K_{\pm} = 26\cdot 10^{-3}$$

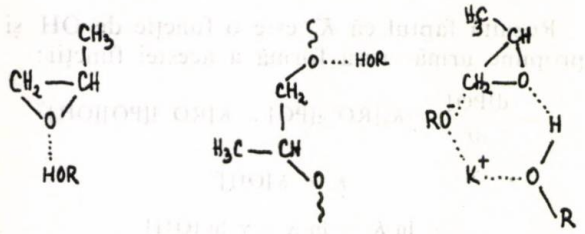
$$K_{-} = 30\cdot 10^{-2}$$

$$\gamma = 0{,}225$$

Ordinul de reacţie fracţionar se poate explica prin faptul că grupele hidroxil din sistem nu sînt specii unice, ele fiind specii asociate: grupele hidroxil între ele n ROH $\rightarrow (ROH)_n$, grupele hidroxil cu grupele alcoolat:

$$RO^{-}K^{+} + HOR \rightleftarrows \begin{matrix} RO^{-} \ldots\ldots K^{+} \\ \vdots \qquad\quad \vdots \\ H \ldots\ldots OR \end{matrix}$$

sau asocierile prin legături de hidrogen ale grupelor hidroxil cu atomii de oxigen eterici ai monomerului (*a*), catenei polieterice (*b*) sau specii mixte (*c*):

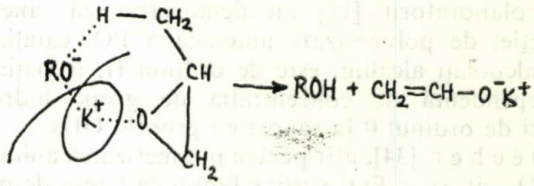


Ordinul de reacţie fracţionar, determinat experimental, reprezintă, de fapt, o cumulare globală a influenţei tuturor speciilor asociate cu grupele hidroxil.

3. Efectul complexării contraionului alcalin asupra reacţiei de transfer cu monomerul

Prezenţa unor liganzi voluminoşi, ca eterii coroană, criptaţii sau polietilenglicolii, conduc la o scădere marcantă a nesaturării polieterilor sintetizaţi, după cum se remarcă şi în figura 7.

Este cunoscut faptul că izomerizarea PO are loc prin intermediul unei stări de tranziţie ciclice [11],



rezultînd alcool alilic transferul cu monomerul fiind adevărata sursă de apariţie a nesaturării în polieteri:

Formarea acestor stări de tranziţie ciclice este perturbată puternic de prezenţa unui ligand voluminos, făcînd dificilă izomerizarea PO la alcool alilic. Apariţia nesaturării este şi rezultatul unei competiţii dintre două reacţii simultane: reacţia de creştere a catenei (de polimerizare) şi reacţia de transfer cu monomerul. În momentul accelerării reacţiei de polimerizare (prin complexarea K^+, de exemplu), reacţia de transfer cu monomerul rămîne mult în urmă, ponderea ei fiind mai mică.

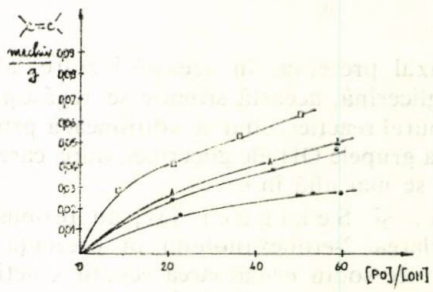


Fig. 7. Variaţia nesaturării polieterilor polioli în funcţie de gradul de polimerizare pe grupă hidroxil ([PO]/[OH]), în prezenţa ionului K^+; $[K^+] = 0{,}025$ echiv./l:
●—● — ligand criptat [2, 2, 2]; O—O — PEG-6000; Δ—Δ — PEG-1000; □—□ — etalon.

Concluzii

1. Reacţia de polimerizare anionică a PO a fost accelerată prin complexarea contraionului alcalin (K^+) cu diverşi liganzi (eteri coroană, criptaţi, polietilenglicoli, fosfinoxizi piridin-N-oxizi şi amine bidentate), care au mărit gradul de disociere al alcoolatului alcalin, crescînd fracţia de ioni liberi, mult mai activi în substituţia nucleofilă decît perechile de ioni nedisociaţi.

2. Ordinea eficienţei liganzilor este ordinea stabilităţii complecşilor ligand — K^+:
criptaţi > eteri coroană > polietilenglicoli > trifenilfosfinoxid > 1,10-fenantrolină ≈ tetrametiletilendiamină.

3. Criptaţii şi eterii coroană conduc la o scădere de 4—5 ori a timpilor de polimerizare, iar polietilenglicolii de circa 2 ori. Polietilenglicolii cei mai activi sînt cei cu $\overline{M} > 6000$.

4. Prin complexarea contraionilor alcalini are loc o scădere marcantă a nesaturării, de 3—4 ori în cazul eterilor coroană şi criptaţilor şi de aproximativ 2 ori în cazul polietilenglicolilor.

5. S-a stabilit o nouă ecuaţie cinetică care reflectă mai corect aspectele complexe ale polimerizării PO. Ecuaţia reflectă creşterea de viteză la creşterea gradului de disociere al alcoolatului alcalin şi scăderea de viteză la creşterea concentraţiei de grupe hidroxil (pe domeniul [OH] < 5 moli/l).

Bibliografie

1. BRUINS, P. F., Polyuretane technology, Int. Publ. New York, 1969, p. 39.
2. PARKER, R. E. şi ISAACS, N. S. Chem. Rev. **59**, 1959, 0. 737.
3. RĂILEANU, M., Rolul solvenţilor în reacţiile compuşilor organici", Ed. Scrisul Românesc, Craiova, 1976, p. 144.
4. VLASSA, M., STRAJESCU, M., KEZDI, M. şi TEODOR , F. ,,Cataliza prin transfer interfazic, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1983, p. 196.
5. SZWARC, M., Ion and Ion Pairs in Organic Reactions,,", I, Wiley Interscience, New York, 1972.
6. PEDERSEN, C. I. şi BROMELS, M. I., Brevet S.U.A. 3847949, CA: 82:73049, 1975.
7. SLOMKOWSKI, S. şi PENCZEK, S., Macromolecules, **9**, 1976, p. 367.
8. SLOMKOWSKI, S. şi PENCZEK, S., Macromolecules, **13**, 1980, p. 229.
9. DEFFIEUX, A. şi BOILEAU, S., Macromolecules, **9**, 1976, p. 369.
10. BOILEAU, S., KAEMPF, B. şi LEHN, P. M., Polymer Lett. **12**, 1974, p. 203.
11. BECKER, H. şi WAGNER, G., Acta Polymerica, **35**, nr. 1, 1984, p. 28.
12. BOILEAU, S., HEMERY, P., KAEMPF, B., SCHUE, B. şi VIGUIER, M., Polymer Lett., **12**, 1974, p. 217
13. HEMERY, P., BOILEAU, S., SIGWALT, P. şi KAEMPF, B., Polymer Lett, **13**, 1975, p. 49.
14. BOILEAU, S., KAEMPF, B., RAYNAL, S., LACOSTE, I. şi SCHUE, F., Polymer Lett. **12**, 1974, p. 211.
15. ALEV, S., COLLET, H., VIGUIER, M. şi SCHUE, F., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 18, 1980, p. 1 163.
16. SPACU, P., STAN, M., GHEORGHIU, C. şi BREZEANU, M., Tratat de chimie anorganică,", III, Ed. Tehnică, 1978, p. 285.
17. PEDERSEN, C. J., Am. Chem. Soc. **89**, 1967, p. 2 495.
18. PEDERSEN, C. J., FRENSDORFF, Angew. Chem. Int. Ed. **11**, 1972, p. 16.
19. DIETRICH, B., J. Chem. Ed. **62**, nr. 11, 1985, p. 955.
20. POONIA, S., N. şi BAIAI V. A., Chem. Rev. **79**, nr. 5, 1979, p. 389.
21. MARCU, G., ,,Chimia compuşilor coordinativi", Ed. Academiei R.S.R., Bucureşti, 1984, p. 239.
22. LEHN, I. M., Pure Appl. Chem., **49**, 1977, p. 857, Ace, Res. Am. Chem. Soc., **11**, 1978, p. 49.
23. DEFIEUX, A. şi BOILEAU, S., Polymer, 18, 1977, p. 1 047.
24. LIU, K. I. Macromolecules, **1**, 1968, p. 213.
25. HIRAO, A., NAKAHAMA, S., TAKAHASHI, M. şi YAMAZAKI, N., Macromol Chem., **179**, 1978, p. 915.
26. HIRAO, A., NAKAHAMA, S., TAKAHASHI, M. şi YAMAZAKI, N., Macromol Chem. **179**, 1978, p. 1 735.
27. MANUU, S. L. şi LINDBERG, I. J. Polym. Buletin, **17**, 1987, p. 545
28. BUSCHMANN, H. J. Macromol. Chem., 187, 1986, p. 423.
29. FUOSS, R. M. şi ACCASCIMA, F., ,,Electrolytic conductance", Interscience, New York, 1959.
30. * * * Organic Synthesis, Coll. IV, 1958, p. 802.
31. FRISCH, K. C. şi REGEN, S. L. ,,Ring opening polymerization", Maecel Dekker, New York, 1969, p. 18.
32. GEE, G., HIGGINSON ,K. şi MERRALL, G. T. J. Chem. Soc., 1959, p. 1 345.
33. GLADKOVSKI, G. A., GOLOVINA L. P., STIH, V. S., Visokomol. Soed. 14, nr. 5, 1972, p. 1 174.
34. BÉCHET, M. I., Bull. Soc. France, **10**, 1971, p. 3 593.

Intrat în redacţie: 12.X.1988

brevete

CERNEALĂ SERIGRAFICĂ

Brevet R.S.R. n. 94106

Invenţia se referă la o cerneală serigrafică pentru imprimarea decorurilor detaşabile pe suporturi neabsorbante. Cerneala serigrafică este constituită din 14—30 părţi pigment ales dintre bioxid de titan, negru de fum şi albastru de ftalocianină β-stabilă, 1—10 părţi material de umplutură ales dintre sulfat de bariu şi carbonat de calciu, 60—80 părţi polimer metacrilic soluţie 50% în butanol şi 2—8 părţi plastifiant ales dintre dibutilftalat şi dioctilftalat, părţile fiind exprimate în greutate.

Cerneala serigrafică conform invenţiei prezintă următoarele avantaje:

— are bune proprietăţi de imprimare atît manuală cît şi automată;

— peliculele de cerneală după imprimare se usucă la temperatura ambiantă, în timp de 30 min., fără aport de căldură;

— peliculele de cerneală după imprimare şi detaşare prezintă rezistenţă bună la lumină, solvenţi şi grăsimi ca şi la zgîriere şi frecare.

Dosar nr. 121466
Data înregistrării: 28.12.85
Data publicării: 30.03.88
Int. Cl.[4] Co9D11/02
Titular: Centrul de Cercetări pentru Protecţii Anticorosive Lacuri şi Vopsele, Bucureşti

PROCEDEU PENTRU SINTEZA AZODICARBOXAMIDEI

Brevet R.S.R. nr. 91436

Invenţia se referă la un procedeu pentru sinteza azodicarboxamidei, compus utilizat ca agent perogen pentru piele sintetică, cauciuc şi mase plastice.

Procedeul se desfăşoară prin oxidarea hidrozodicarboxamidei cu apă oxigenată 30%. Reacţia se realizează în prezenţă de brom, hidroxizi alcalini, de preferinţă hidroxid de sodiu şi hidroxid de potasiu, ca atare sau luaţi în amestec de acid sulfuric astfel, apă oxigenată: brom: hidroxid alcalin: acid sulfuric 1:0,5—2,5:0,01—0,5:0,01—0,0:0,01—2,4, la temperaturi cuprinse între 5 şi 35°C, la presiunea atmosferică, cu agitare intensă, timpul de contact între reactanţi fiind între 1 şi 6 h.

Procedeul conform invenţiei prezintă următoarele avantaje:

— reacţia de oxidare se efectuează la temperaturi relativ joase, cuprinse între 10 şi 30°C, la presiunea atmosferică şi în instalaţii relativ simple;

— permite obţinerea de randamente ridicate la azodicarboxamidă, raportate la hidrozodicarboxamidă.

Dosar nr. 117713
Data înregistrării: 21.02.85
Data publicării: 30.03.87
Int. Cl.[4]: CO7C10/00
Titular: Institutul de Cercetări Chimice, Centrul de Chimie Organică, Bucureşti.

CONSTANTIN ANDREI
POMPILIA IOANA

Studiu privind stabilizarea termooxidativă a polietilenei de densitate joasă cu diferiți antioxidanți

C.Z.: 678.742.2.048

Se studiază eficiența unei serii de 12 antioxidanți întrerupători de lanț și preventivi și unele amestecuri dintre ei, în stabilizarea termooxidativă a polietilenei de densitate joasă, prin metoda absorbției oxigenului. Pentru unele sisteme, rezultatele obținute sînt comparate și cu cele obținute prin alte metode. Sînt evidențiate sistemele de stabilizare cu efect sinergetic și antagonist. De asemenea, sînt prezentate schemele mecanismelor de reacție pentru acești antioxidanți.

The paper studies the efficiency of a series of 12 chain breaker, preventing antioxidants and their mixtures, in the thermooxidating stabilization of the low density polyethylene, by the oxygen absorption method. For certain systems, the obtained results are compared to those obtained by other methods. The stabilization systems with synergetic and antagonistic effect are presented. The reaction diagrams for these antioxidants are also presented.

Изучается эффективность серии из 12 антиоксидантов — прерывающих цепь и превентивных — а также ряда их смесей, в термооксидативной стабилизации полиэтилена низкой плотности, методом абсорбции кислорода. Для некоторых систем полученные результаты сравниваются с результатами, полученными при применении других методов. Выявлены системы стабилизации, проявляющие синергетический и антагонистический эффект. Представлены также схемы механизмов реакции для этих антиоксидантов.

Poliolefinele, ca și celelalte materiale plastice, sub influența căldurii și oxigenului sînt supuse degradării oxidative, atît în procesele de prelucrare, cît și în timpul utilizării și chiar al stocării.

Grupele funcționale de tip hidroperoxidic sau cetonic formate în procesul de oxidare conduc la creșterea susceptibilității poliolefinelor la fotodegradare în condiții atmosferice, reducînd sensibil ciclul de utilizare a acestora. Această comportare a stimulat cercetările privind termooxidarea poliolefinelor în vederea cunoașterii mecanismului și a găsirii de noi sisteme de stabilizare cu eficiență sporită [1—7].

Mecanismul termooxidării poliolefinelor are la bază schema cinetică de oxidare propusă de B o l l a n d și G e e [8] pentru oxidarea termică a cauciucului și generalizată apoi pentru alți polimeri. Conform acestui mecanism, oxidarea termică a poliolefinelor este un proces autocatalitic în care hidroperoxizii formați se descompun în radicali liberi ce declanșează noi reacții în lanț [2].

Mecanismul inhibării reacțiilor termooxidative implică întîrzierea sau eliminarea acestor procese care au loc în polimeri prin adaosul de compuși de protecție, cunoscuți sub denumirea de „antioxidanți" sau „stabilizatori".

Dr. ing. CONSTANTIN ANDREI și ing. POMPILIA IOANA, ICECHIM-București. Secția de Cercetare —Brazi.

Acțiunea antioxidanților în mecanismul de inhibare a oxidării urmează două căi principale:

— întreruperea propagării lanțului cinetic de oxidare cu noi reacții ale antioxidanților, care au ca urmare dezactivarea radicalilor alchil și alchilperoxi (antioxidanți întrerupători de lanț);

— descompunerea hidroperoxizilor în produși neradicalici (mecanismul peroxidolitic) sau inhibarea descompunerii hidroperoxizilor, care întîrzie sau împiedică formarea radicalilor liberi activi (antioxidanți preventivi) [4].

În scopul obținerii unei protecții mai bune, în practica stabilizării poliolefinelor se utilizează amestecuri de diferiți antioxidanți sau antioxidanți cu fotostabilizatori, obținîndu-se un efect de stabilizare mai mare decît suma efectelor stabilizatorilor individuali — efect sinergetic [3].

În această lucrare se studiază eficiența celor mai importanți antioxidanți întrerupători de lanț (primari) și preventivi (secundari), precum și unele amestecuri dintre aceștia în stabilizarea termooxidativă a polietilenei de densitate joasă (PEd.j.) prin metoda absorbției oxigenului.

I. Partea experimentală

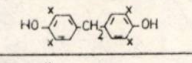
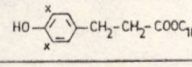
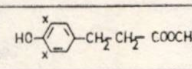
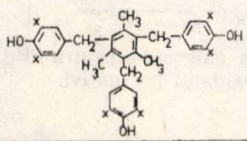
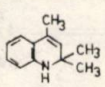
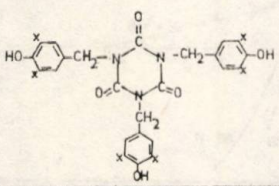
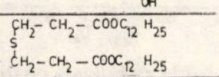
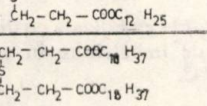
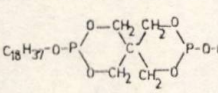
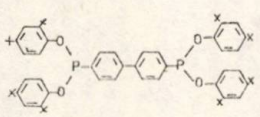
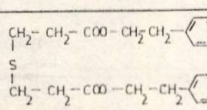
Polietilena utilizată în studiu a fost produsă de Combinatul Petrochimic-Brazi (PEd.j. — 121

cu $d = 0{,}9210$ g/cm³ și indice de fluiditate, $IF = 0{,}3$ g/10 min.).

Antioxidanții studiați sînt prezentați în tabelul 1. Aceștia au fost introduși în polimer prin omogenizare, timp de 10 min., la temperatura de 150°C, pe un valț de laborator de tip Berstorff. Din aceste amestecuri s-au obținut, prin presare, la temperatura de 150°C, timp de 5 min, filme cu grosimea de 0,100—0,150 mm pentru determinarea perioadei de inducție și plăci de 1 mm pentru expunere în etuvă la 100°C.

Concentrația de antioxidant introdusă a fost în toate cazurile de 300 p.p.m., iar în sistemele de doi antioxidanți raportul concentrațiilor a fost de 1 : 1.

Tabelul 1

	STRUCTURA	Denumirea comercială (Firma)	Punct de topire °C
AO-1		Topanol OC (ICI)	70-71
AO-2		Antioxidant R (ICECHIM Bucu.)	156-157
AO-3		Irganox 1075 (Ciba-Geigy)	49-54
AO-4		Irganox 1010 (Ciba-Geigy)	110-125
AO-5		Etanox 330 (Ethyl SA)	240
AO-6		Antioxidant H (IC Codlea) / Flectol H (Monsanto Co)	100-130
AO-7		Vixid (ICECHIM IP Timișoara) / Good-Rite 3114 (Goodrich Chemical Co.)	221
AO-8		Irganox PS 800 (Ciba-Geigy)	38-40
AO-9		Irganox PS 802 (Ciba-Geigy)	63-65
AO-10		Weston 619 (Borg-Warner Chem)	104-158
AO-11		Sandostab P-EPQ (Sandoz)	75
AO-12		Irganox 1035 (Ciba-Geigy)	63-67

x Terț-butil

Pentru determinarea perioadei de inducție a absorbției oxigenului s-a utilizat un aparat ca în figura 1, asemănător cu cele descrise de R u s s e l l - P a s c a l e [9] și R y s a v y [10] și folosind probe sub formă de film de 0,02 g.

Principiul metodei constă în măsurarea volumului de oxigen absorbit de proba supusă oxidării, la o anumită temperatură și presiune constantă.

Determinarea alungirii probelor expuse în etuvă la 100°C s-a efectuat conform ASTM D 638-76.

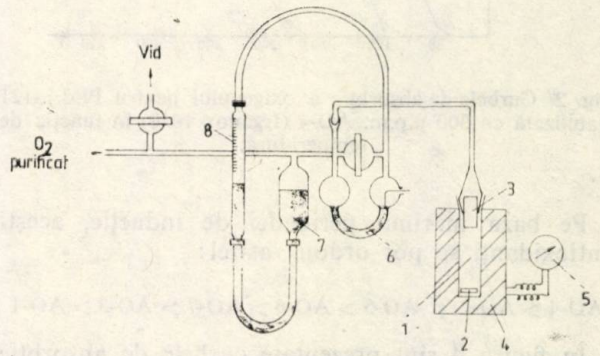


Fig. 1. Aparat pentru determinarea absorbției de oxigen: *1* — celulă de oxidare; *2* — suport probă; *3* — cartuș cu site moleculare și NaOH pentru reținerea și neutralizarea produșilor gazoși; *4* — bloc de aluminiu pentru termostatare; *5* — releu pentru temperatură; *6* — tub capilar cu mercur; *7* — tub de compensație; *8* — biuretă pentru măsurarea consumului de oxigen.

II. Eficiența antioxidanților întrerupători de lanț și preventivi

În mod curent, eficiența antioxidanților în termooxidarea poliolefinelor se apreciază din variația proprietăților fizico-mecanice și reologice ale polimerului în timpul oxidării, determinarea indicelui de carbonil (I_{CO}), cît și din curbele de absorbție a oxigenului prin determinarea perioadei de inducție. Mărimea perioadei de inducție depinde de starea fizică și structura polimerului, de temperatură și eficiența antioxidantului.

Mai mulți autori [11—13] au arătat că viteza de absorbție a oxigenului în timpul oxidării termice este invers proporțională cu gradul de cristalinitate, oxigenul atacînd numai partea amorfă a polimerului semicristalin. Efectul cristalinității este eliminat cînd oxidarea are loc în soluție sau în topitură.

În figura 2 sînt prezentate curbele de absorbție a oxigenului în funcție de temperatură pentru PEd.j.-121, stabilizată cu 300 p.p.m. AO—4 (Irganox 1010).

Din această reprezentare reiese efectul puternic al temperaturii asupra perioadei de inducție. În timp ce la temperatura de 180°C rezultă o perioadă de inducție de 60 min., la temperatura de 170°C perioada de inducție este de 210 min.

Pentru studiul eficienței antioxidanților prin determinarea perioadei de inducție s-a ales temperatura de 170°C.

Curbele de absorbție a oxigenului, la 170°C, pentru PEd.j.-121 stabilizată cu diferiți antioxidanți întrerupători de lanț, sînt prezentate în figura 3.

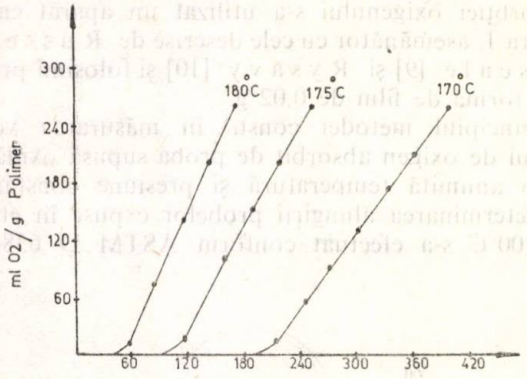


Fig. 2. Curbele de absorbție a oxigenului pentru PEd.j.-121 stabilizată cu 300 p.p.m. AO-4 (Irganox 1010) în funcție de temperatură.

Pe baza mărimii perioadei de inducție, acești antioxidanți se pot ordona astfel:

AO-4 > AO-2 și AO-5 > AO-6 > AO-7 > AO-3 > AO-1

În figura 4 sînt prezentate curbele de absorbție a oxigenului pentru polietilena stabilizată cu antioxidanții preventivi: doi antioxidanți cu o punte de sulf (AO—8 Irganox PS 800 și AO—9 Irganox PS 802) și doi antioxidanți cu fosfor (AO—10 Weston 619 și AO—11 Sandostab P—EPQ). Se observă că acești antioxidanți preventivi au o eficiență mai scăzută la temperatura de 170°C, fiind stabilizatori mai slabi pentru poliolefine în topitură.

Eficiența antioxidanților întrerupători de lanț și preventivi în stabilizarea termooxidativă a PEd.j., apreciată prin mărimea perioadei de inducție, a fost comparată cu eficiența estimată din măsurătorile asupra alungirii și indicelui de carbonil (I_{CO}) efectuate pe probe expuse la îmbătrînire în etuvă, la 100°C.

În figura 5 este prezentată alungirea la rupere în funcție de timpul de expunere în etuvă, pentru mai mulți antioxidanți, iar în figura 6, variația indicelui de carbonil ($E_{1715}/_{1303}$). Aceste rezultate confirmă comportarea diferită a antioxidanților întrerupători de lanț și a antioxidanților preventivi, evidențiată prin determinarea perioadei de inducție din curbele de absorbție a oxigenului.

Mecanismul de acțiune a antioxidanților întrerupători de lanț și preventivi în stabilizarea termooxidativă a PEd.j. poate fi dat într-o schemă sugestivă, prezentată anterior de S c o t t [14], (fig. 7).

O schemă de acțiune pentru antioxidanții fenolici mult mai complexă a fost prezentată de P o s p i s i l [15].

Pentru antioxidantul H (AO—6), care este o amină împiedicată steric, mecanismul antioxidant de acțiune poate fi explicat printr-o schemă prezentată în figura 8, similară cu cea propusă pentru alte amine împiedicate steric de A n d r e i și colab. [16, 17]. De remarcat faptul că această amină împiedicată steric (AO—6) are o eficiență slabă în fotostabilizare, comparativ cu alte amine împie-

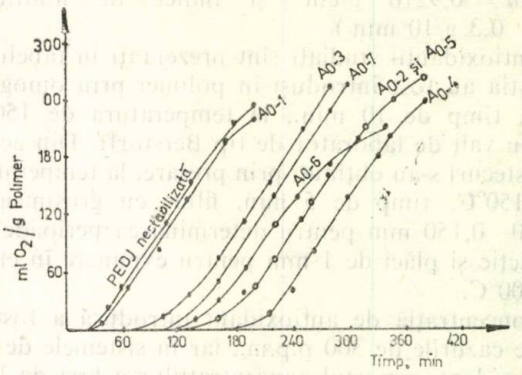


Fig. 3. Curbele de absorbție a oxigenului pentru PEd.j.-121 stabilizată cu diferiți antioxidanți întrerupători de lanț (300 p.p.m.).

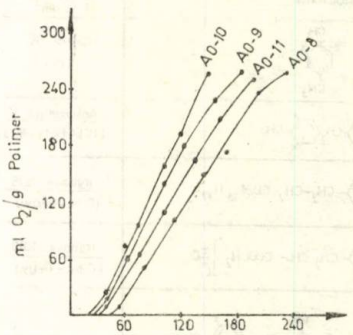


Fig. 4. Curbele de absorbție a oxigenului pentru PEd.j.-121 stabilizată cu antioxidanți preventivi.

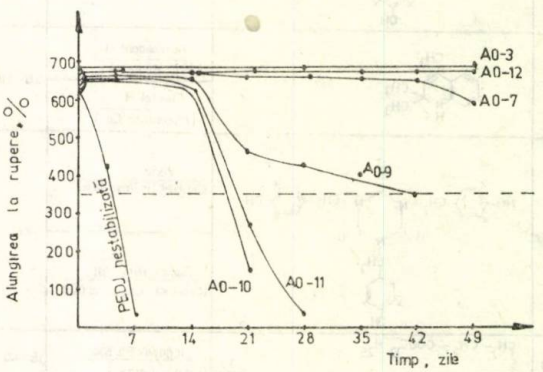


Fig. 5. Alungirea la rupere a PEd.j.-121 stabilizată cu diferiți antioxidanți, în funcție de timpul de îmbătrînire în etuvă, la 100°C.

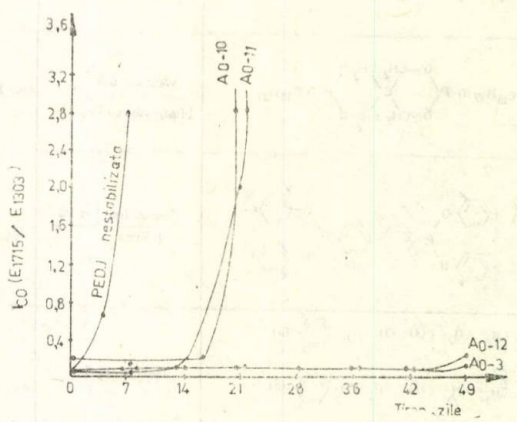


Fig. 6. Indicele de carbonil al PEd.j.-121 stabilizată cu diferiți antioxidanți, în funcție de timpul de îmbătrînire în etuvă, la 100°C.

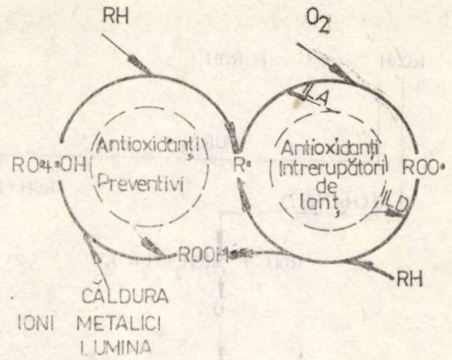


Fig. 7. Mecanismul de acţiune a antioxidanţilor preventivi şi întrerupători de lanţ în stabilizarea termooxidativă a poliolefinelor (*ILA* — întreruperea lanţului prin mecanism acceptor; *ILD* — întreruperea lanţului prin mecanism donor).

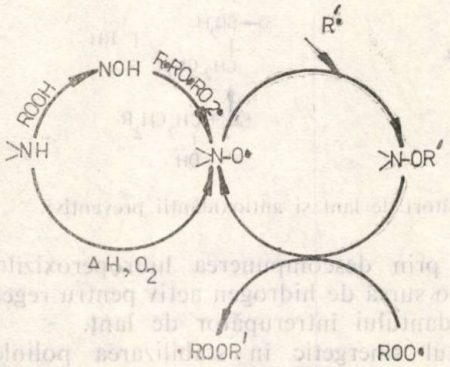


Fig. 8. Mecanismul antioxidant al aminelor împiedicate steric.

dicate steric, derivate de la 2,2,6,6-tetrametilpiperidină, probabil, datorită unei stabilităţi mai mici a radicalului nitroxil şi a nesaturării din structură.

III. Sinergismul antioxidanţilor întrerupători de lanţ şi preventivi

În scopul unei protecţii mai bune, în practica stabilizării poliolefinelor se utilizează amestecuri dintre antioxidanţii întrerupători de lanţ şi antioxidanţii preventivi. Dintre aceste amestecuri, se aleg acelea care duc la un efect sinergetic în stabilizare.

În figura 9 se prezintă curbele de absorbţie a oxigenului pentru PEd.j.—121 stabilizată cu antioxidantul întrerupător de lanţ AO—3 (Irganox 1076) şi antioxidantul preventiv AO—11 (Sandostab P—EPQ), introduşi în raport 1 : 1. Din grafic se observă că amestecul celor doi antioxidanţi are un efect sinergetic în stabilizarea polietilenei. Acelaşi efect sinergetic a fost găsit şi în cazul stabilizării PEd.j.—121 cu Irganox 1010 şi Irganox PS 800 (fig. 10).

De menţionat că în cazul stabilizării PEd.j.—121 cu antioxidantul AO—12 (Irganox 1035), care are funcţii şi de antioxidant întrerupător de lanţ şi de antioxidant preventiv, perioada de inducţie este mai mare comparativ cu suma perioadelor de inducţie rezultate în cazul antioxidanţilor Irganox PS 802 şi Irganox 1076. În acest caz, se poate vorbi de un autosinergism al antioxidantului Irganox 1035 (fig. 11).

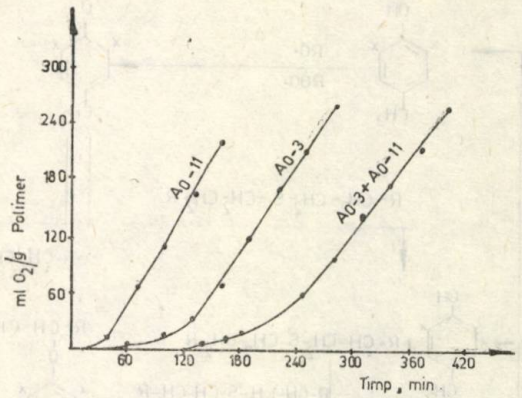


Fig. 9. Curbele de absorbţie a oxigenului pentru PEd.j.-121 stabilizată cu AO-3 (Irganox 1076) şi AO-11 (Sandostab P-EPQ) şi amestecul lor (1 :1).

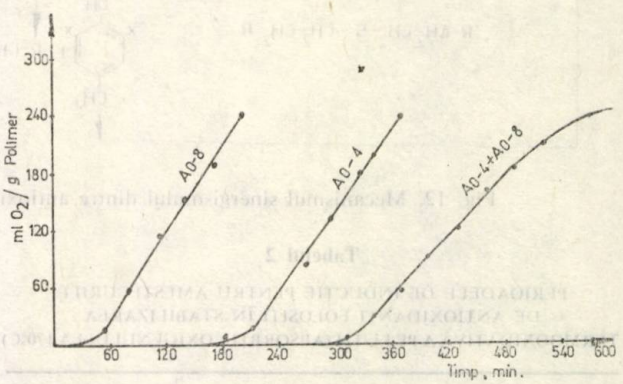


Fig. 10. Curbele de absorbţie a oxigenului pentru PEd.j.-121 stabilizată cu AO-4 (Irganox 1010) şi AO-8 (Irganox PS 800) şi amestecul lor (1 :1).

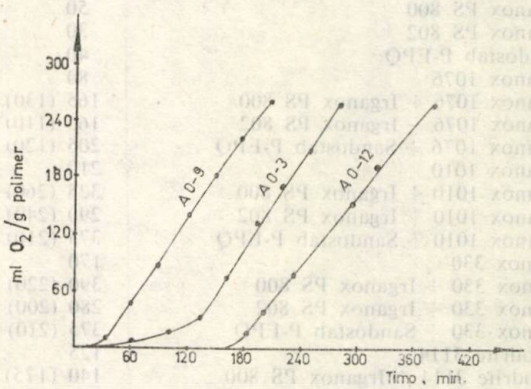


Fig. 11. Curbele de absorbţie pentru PEd.j.-121 stabilizată cu AO-3 (Irganox 1076), AO-9 (Irganox PS 802) şi AO-12 (Irganox 1035).

Din curbele de absorbţie a oxigenului au fost determinate perioadele de inducţie şi pentru alte sisteme de antioxidanţi şi care sînt prezentate în tabelul 2. Din acest tabel se observă că toţi antioxidanţii fenolici împiedicaţi steric utilizaţi împreună cu antioxidanţii preventivi prezintă efect sinergetic. Excepţie face antioxidantul AO—7 (Goodrite 3114), care, împreună cu antioxidanţii preventivi, prezintă un efect antagonist. Efectele obţinute (sinergetic sau antagonist) depind de structura compuşilor folosiţi, de interacţiunea dintre ei, dar şi de interacţiunea produşilor care se pot forma în timpul procesului de degradare oxidativă.

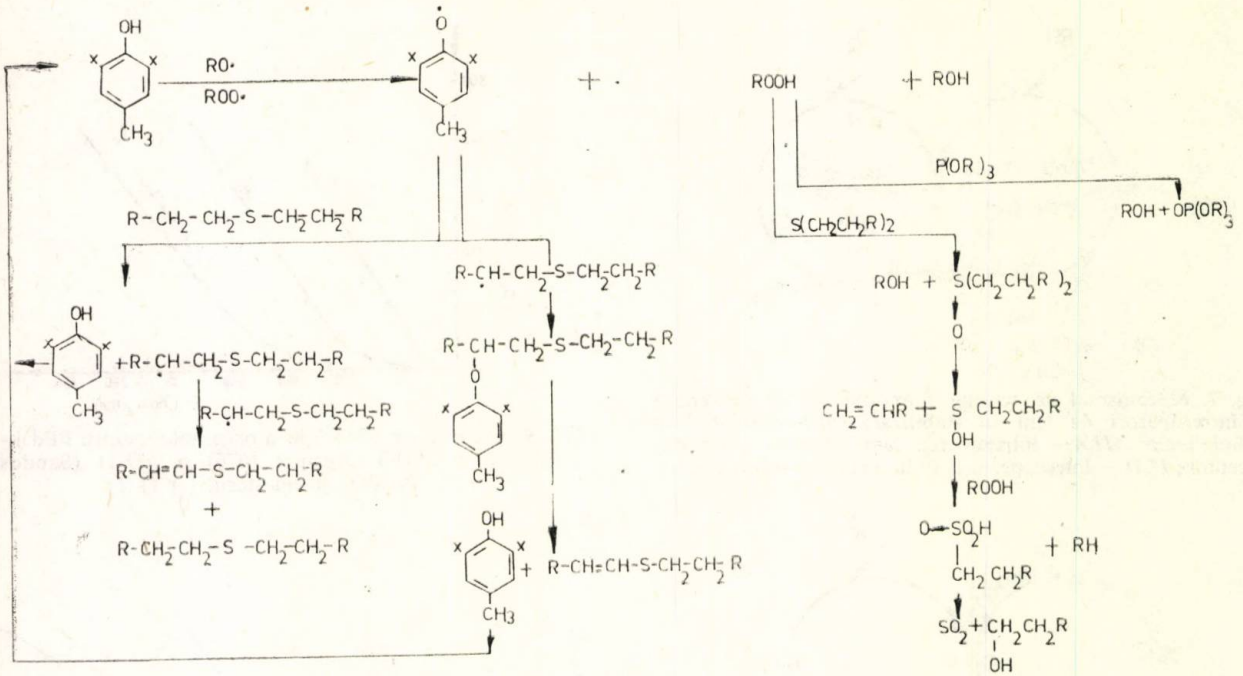


Fig. 12. Mecanismul sinergismului dintre antioxidanţii întrerupători de lanţ şi antioxidanţii preventivi.

Tabelul 2

PERIOADELE DE INDUCŢIE PENTRU AMESTECURILE DE ANTIOXIDANŢI FOLOSIŢI ÎN STABILIZAREA TERMOOXIDATIVĂ A PEd.j.-121 (ABSORBŢIA OXIGENULUI LA 170°C)

Stabilizatorul	Perioada de inducţie, min.
Irganox PS 800	50
Irganox PS 802 [1]	30
Sandostab P-EPQ	40
Irganox 1076	80
Irganox 1076 + Irganox PS 800	165 (130)
Irganox 1076 + Irganox PS 802	165 (110)
Irganox 1076 + Sandostab P-EPQ	205 (120)
Irganox 1010	210
Irganox 1010 + Irganox PS 800	325 (260)
Irganox 1010 + Irganox PS 802	290 (240)
Irganox 1010 + Sandostab P-EPQ	375 (210)
Etanox 330	170
Etanox 330 + Irganox PS 800	390 (220)
Etanox 330 + Irganox PS 802	280 (200)
Etanox 330 + Sandostab P-EPQ	375 (210)
Goodrite 3114	125
Goodrite 3114 + Irganox PS 800	140 (175)
Goodrite 3114 + Irganox PS 802	100 (155)
Goodrite 3114 + Sandostab P-EPQ	150 (165)

— Concentraţia stabilizatorului 300 p.p.m. şi raportul dintre ei 1:1.
— În paranteză este prezentat efectul aditiv.

Mecanismul efectului sinergetic dintre antioxidanţii fenolici întrerupători de lanţ şi antioxidanţii preventivi a fost explicat de M a l t e s e [18] prin schema din figura 12. Conform acestei scheme, pentru a avea un efect sinergetic mărit, antioxidantul întrerupător de lanţ trebuie să fie capabil să formeze un radical cu reactivitate mare, care în prezenţa antioxidantului preventiv să regenereze antioxidantul întrerupător de lanţ.

Un efect sinergetic important se poate obţine atunci cînd antioxidantul preventiv acţionează nu numai prin descompunerea hidroperoxizilor, dar este şi o sursă de hidrogen activ pentru regenerarea antioxidantului întrerupător de lanţ.

Efectul sinergetic în stabilizarea poliolefinelor este determinat şi de caracteristicile antioxidanţilor, ca volatilitate şi compatibilitate cu polimerii.

În concluzie se poate spune că prin valorile perioadei de inducţie, determinate din curbele de absorbţie a oxigenului, se poate aprecia eficienţa antioxidanţilor întrerupători de lanţ şi antioxidanţilor preventivi, dar mecanismul de acţiune complex al acestora impune a se compara şi cu rezultatele obţinute prin alte metode.

Bibliografie

1. ANDREI, C. şi DOBRESCU, V., Rev. Chim. (Bucureşti), **33**, 1982, p. 317.
2. ANDREI, C., IOANA, P. şi DOBRESCU, V., Rev. Chim. (Bucureşti), **34**, 1983, p. 681.
3. ANDREI, C., IOANA, P. şi DOBRESCU, V., Mat. Plastice, **21**, 1984, p. 193.
4. DOBRESCU, V. şi ANDREI, C., „Progrese în chimia şi tehnologia poliolefinelor", Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1987, p. 139.
5. ANDREI, C. şi IOANA, P., Microsimpozion ICECHIM, Bucureşti, 1987.
6. ANDREI, C., IOANA, P. şi ANDREI, G., Simpozion „Cercetarea în sprijinul modernizării producţiei", Ploieşti, 1987.
7. ANDREI, C. şi IOANA, P., Simpozion „Cercetarea în sprijinul producţiei", Ploieşti, 1987.
8. BOLLAND, J. L. şi GEE, G., Trans. Faraday. Soc., **42**, 1946, p. 236.
9. RUSSELL, C. A. şi PASCALE, J. V., J. Appl. Polym. Sci., **7**, 1963, p. 959.
10. RYSAVY, D., Polymer, **8**, 1967, p. 449.
11. HAWKINS, W. L., Matreyek, W. şi WINSLOW, F. H., J. Polym. Sci., **41**, 1959, p. 1.
12. LUONGO, J. P., J. Polym. Sci. Part B, **1**, 1963, p. 141.
13. MICHAELS, A. S. şi BIXLER, H. J., J. Polym. Sci., **50**, 1961, p. 393.
14. SCOTT, G., IUPAC, 28 th, Macromolecular Symposium University of Massachusets, Amherst, 1982, p. 289.
15. POSPISIL, J., „Developments in Polymer stabilisation-1", Ed. by Scott G., Appl. Sci. Publishers, London, 1979, p. 1.
16. DOBRESCU, V., ANDREI, C., şi ANDREI, G., Eur. Polym. J., **24**, 1988, p. 289.
17. ANDREI, C., ANDREI, G., DOBRESCU, V., BALABAN, A.T. şi DRĂGUŢAN, I., „Al III-lea Congres naţional de chimie", Bucureşti, 1988.
18. MALTESE, P., Mat. Plast. Elastomeri, **1**, 1985, p. 13.

Intrat în redacţie: 14.X.1988

TĂNASE VOLINTIRU
GHEORGHE IVAN
ADRIAN COSĂVEANU
ELENA BUGARU
AURELIA CERNENCO
MARIA GIURGINCA
PAULA BUJENIȚĂ

Stabilizarea cauciucului butadien-acrilonitrilic

C.Z.: 678.762-134-532

Lucrarea prezintă rezultatele încercărilor de stabilizare a cauciucului butadien — acrilonitrilic cu o serie de antidegradanți: 6 antioxidanți aminici, 3 antioxidanți fenolici, 1 ditiocarbonat și 1 fosfit. Antidegradanții s-au introdus în faza de latex. S-a investigat stabilizarea cauciucului butadien acrilonitrilic cu 38% ACN, ținînd seama de faptul că procentul ridicat de ACN favorizează dezvoltarea conținutului de gel. Eficiența stabilizatoare a antidegradanților menționați a fost evaluată prin determinarea perioadei de inducție a oxidării, variația conținutului de gel, consumul specific de energie în timpul prelucrării, indicele de prelucrabilitate, indicele de distrucție și rezistența la îmbătrînire a vulcanizatelor realizate cu sorturile de cauciuc stabilizat.

The paper deals with the stabilization of the butadiene-acrylonitrile rubber with a series of antidegradation agents: 6 amine antioxidants, 3 phenol antioxidants, 1 dithiocarbamate and 1 phosphite. The antidegradation agents were introduced in the latex stage. The stabilization of the butadiene acrylonitrile rubber with 38% ACN was investigated. The high ratio of ACN favours the increase of the gel content. The stabilizing efficiency of the above-mentioned antidegradation agents was estimated by the determination of the following parameters: oxidation induction period, variation of the gel content, specific consumption of energy during the processing, processability index, destruction index and ageing resistance of the vulcanizate made of stabilized rubber.

В настоящей работе представлены результаты испытаний по стабилизации бутадиен-акрилонитрильного каучука при помощи ряда антидеградантов: 6 аминных антиоксидантов, 3 фенольных антиоксидантов, 1 дитиокарбонат и 1 фосфит. Антидеграданты вводились на стадии латекса. Испытывалась стабилизация бутадиен-акрилонитрильного каучука, содержащего 38% акрилонитрила, с учётом того, что повышенное содержание акрилонитрила способствует увеличению содержания геля. Эффективность стабилизации упомянутыми антидеградантами оценивалась путём определения индукционного периода окисления, изменения содержания геля, удельного расхода энергии при обработке, определения показателя обрабатываемости, показателя разрушения, а также устойчивости к старению вулканизатов, полученных из сортов стабилизированного каучука.

Cauciucul butadien-acrilonitrilic are o largă utilizare la fabricarea unor produse cu însușiri deosebite privind rezistența la uleiuri, benzine, termostabilitate, abraziune și permeabilitate la gaze redusă [1].

Necesitatea exploatării produselor vulcanizate pe bază de cauciucuri butadien-acrilonitrilice la temperaturi de 150—160°C [2, 3] pune în mod acut problema găsirii unor stabilizatori eficienți. În stare nestabilizată, cauciucurile butadien-acrilonitrilice suportă modificări de structură.

Reacțiile care intervin, în special de natură oxidativă, sînt cunoscute [4,5]. Ele decurg printr-un mecanism radicalic înlănțuit, cu participarea radicalilor peroxid și hidroperoxid, care apar prin oxidare [6]. Hidroperoxizii formați simultan se pot rupe în radicali, ducînd la o reacție autocatalitică:

formarea radicalilor prin oxidare

$$RH + O_2 \longrightarrow R\cdot + \cdot OOH \quad (1)$$

formarea hidroperoxizilor

$$R\cdot + O_2 \longrightarrow ROO\cdot \quad (2)$$

$$ROO\cdot + RH \longrightarrow ROOH + R\cdot \quad (3)$$

ruperea hidroperoxizilor

$$2\,ROOH \longrightarrow RO\cdot + ROO\cdot + H_2O \quad (4)$$

Prof. dr. TĂNASE VOLINTIRU, dr. ing. GHEORGHE IVAN, ing. ELENA BUGARU, dr. ing. MARIA GIURGINCA și ing. PAULA BUJENIȚĂ, Institutul de Cercetări Prelucrare Cauciuc și Mase Plastice — București. Ing. ADRIAN COSĂVEANU și ing. AURELIA CERNENCO, ICECHIM-București. Laboratorul de Cercetare — Borzești.

Radicalii polimerici formați astfel pot duce, prin reacții intramoleculare, la ruperea catenelor, sau prin reacții cu alți radicali, la ramificări și reticulări.

Pentru protecție, se adaugă stabilizatori, substanțe cu atomi de hidrogen mobili, respectiv grupe active, care blochează radicalii formați:

$$R\cdot + HA \longrightarrow RH + A\cdot \quad (5)$$

$$ROO\cdot + HA \longrightarrow ROOH + A\cdot \quad (6)$$

Radicalii stabilizatorilor au o activitate redusă și nu intervin în procesul de îmbătrînire, sau formează, prin reacții între ei, produse inactive.

$$A\cdot + A\cdot \longrightarrow \text{produs inactiv} \quad (7)$$

La cauciucurile butadien-acrilonitrilice, cu un conținut de acrilonitril mediu și ridicat, procesul predominant în toate stadiile de oxidare este procesul de structurare, datorat grupei acrilonitrilice puternic electronoacceptoare [7].

Stabilizarea servește la protejarea cauciucului în timpul uscării, al depozitării și garantează o utilizare sigură în procesele de amestecare și vulcanizare.

Pentru stabilizarea cauciucurilor butadien-acrilonitrilice, se folosesc antioxidanți de diferite tipuri [8], antioxidanți care pătează, de tip aminic, ce pătează slab, de tip difenilamină alchilată, care nu pătează, antioxidanți fenolici și derivați ai acidului fosforos.

O altă categorie o reprezintă polimerii antioxidanți [3,9], care, pe lîngă grupa funcțională obișnuită pentru antioxidanți, conțin o grupă capabilă de polimerizare.

În literatura de specialitate [8, 10] sînt prezentate diferite metode de determinare a eficienței antioxidanților, și anume, măsurarea perioadei de inducție a oxidării cauciucurilor în oxigen la anumite temperaturi, măsurarea conținutului de gel la îmbătrînire și îmbătrînirea termică a unor probe de cauciuc la 100°C, timp de 24 și 48 h. Alți autori au studiat indicele de păstrare a plasticității [11] proprietățile dielectrice [12], inflamabilitatea și biodegradarea [10].

Un procedeu rapid care oferă informații asupra stabilității cauciucurilor este metoda analizei termice diferențiale [13].

Este recomandat și un procedeu de evaluare [14] ce constă în studiul proprietăților produsului vulcanizat, cu antioxidant.

Avînd în vedere extinderea gamei cauciucurilor butadien-acrilonitrilice pentru utilizări speciale, cercetările în domeniul stabilizării își păstrează importanța și actualitatea.

În această lucrare, s-a studiat stabilizarea cauciucului butadien-acrilonitrilic de tip CAROM cu 38% acrilonitril, utilizînd diferiți antidegradanți.

Partea experimentală

Materiale utilizate

— cauciuc butadien-acrilonitrilic de tip Carom cu 38% acrilonitril, sintetizat de Laboratorul ICECHIM Borzești;

— antidegradanți aminici:
N-izopropil-N′-fenil-*p*-fenilendiamina, tip Santoflex IP(Monsanto, Belgia);
— N,N′-difenil-*p*-fenilendiamina (tip Wingstay 100, Goodyear, S.U.A.);
— N-fenil-β-naftilamina (produs R.S.R.);
— dinonil-difenilamina (tip DFN, mostră pilot, produs R.S.R.);
— *p*-nitrozo-difenilamina (tip PNDFA, R.S.C.);
— poli-2,2,4-trimetil-1,2-dihidrochinolină (produs R.S.R.).
— antidegradanți fenolici:
— 2,6-di-*terț*-butil-4-metil-fenol (tip Ionol, Sheli Chemical Company, Anglia);
— 2,2′-metilen-bis(4-metil-6-*terț*-butilfenol) (tip BKF, Bayer, R.F.G.);
— 4,4′-tiobis-(2-*terț*-butil-5-metilfenol) (tip Santowhite Cristals, Monsanto, Belgia);
— fenol stirenat (produs R.S.R.);
— ditiocarbamat:
— dimetilditiocarbamat de zinc (tip Perkacit ZDMC, Akzo Chemie, Olanda);
— fosfit:
— trinonil-fenil-fosfit (tip Ronox, produs R.S.R.).

Antidegradanții s-au introdus în fază de latex, la un dozaj cuprins între 1,0 și 2,0 părți masă la 100 de părți masă elastomer pentru antidegradanții aminici; 1,5—2,0 părți masă pentru antidegradanții fenolici, 1 parte masă fosfitul și 1,5 părți masă ditiocarbamatul de zinc. Procesul de polimerizare a fost condus la rece.

Eficiența stabilizatoare a antidegradanților menționați a fost evaluată prin următoarele metode:

— Măsurarea perioadei de inducție și a perioadei de propagare a oxidării cauciucurilor cu oxigen, la anumite temperaturi.

Caracteristicile cinetice (perioada de inducție și perioada de propagare) s-au dedus din curba cinetică [10], care redă dependența dintre formarea și acumularea grupelor oxigenate de tip carbonil (urmărite în domeniul IR la $\nu = 1\,720\ cm^{-1}$) pe parcursul a 1 500 h de expunere a filmului de elastomer protejat și neprotejat, în etuva cu circulație de aer la temperatura de 100°C.

— Măsurarea conținutului de gel inițial și după îmbătrînire 3 zile la 90°C, utilizînd metoda după cantitatea de parte insolubilă a cauciucului [15] care rămîne într-o celulă executată din pînză și cufundată în solvent.

— Măsurarea indicelui de păstrare a viscozității Mooney ML_{1+4}, 100°C, după îmbătrînire termică 12 zile la 70°C, în etuvă de circulație de aer tip WSU, R.D.G.

$$VRI = \frac{VM_f}{VM_i} \cdot 100 \quad (8)$$

în care:

VRI este indicele de păstrare a viscozității Mooney, %;

VM_i — viscozitatea Mooney inițială, dN.m;

VM_f — viscozitatea Mooney după îmbătrînire, dN.m

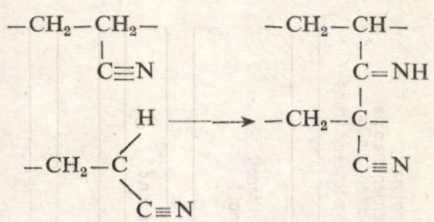
— Comportarea la prelucrare în plastograful Brabender (Brabender, R.F.G.) echipat cu cameră de amestec şi rotori camă tip N50, la temperatura de 100°C şi viteza de forfecare 80 min^{-1} timp de 20 min. S-au evaluat, consumul specific de energie în timpul prelucrării, indicele de distrucţie şi indicele de prelucrabilitate [16].

— Studierea proprietăţilor produsului vulcanizat, cu antioxidant, după îmbătrînire termică 12 zile la 70°C. Compoziţiile de testare STAS 11557-82 au fost realizate pe un valţ de laborator tip WNR-2 (Troester KG, R.F.G.) şi vulcanizate la 150°C, 40 min. Pentru evaluarea influenţei antioxidantului în produsul vulcanizat, s-a determinat variaţia modulului 200% şi a alungirii la rupere, pe epruvetă halteră tip I, conform STAS 3888-84.

Rezultate şi discuţii

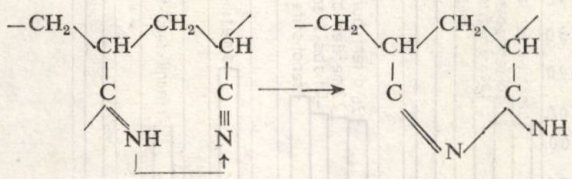
S-a studiat stabilizarea cauciucului butadien-acrilonitrilic, obţinut prin polimerizare la rece cu conţinut ridicat în acrilonitril (38%), care determină cele mai ample modificări de structură, ca urmare a predominării proceselor de structurare.

Datele de literatură [8] privind procesul de structurare, indică la început fenomene de iniţiere, care constau în interacţiunea dintre grupele C—H şi C=N, intramolecular sau intermolecular:

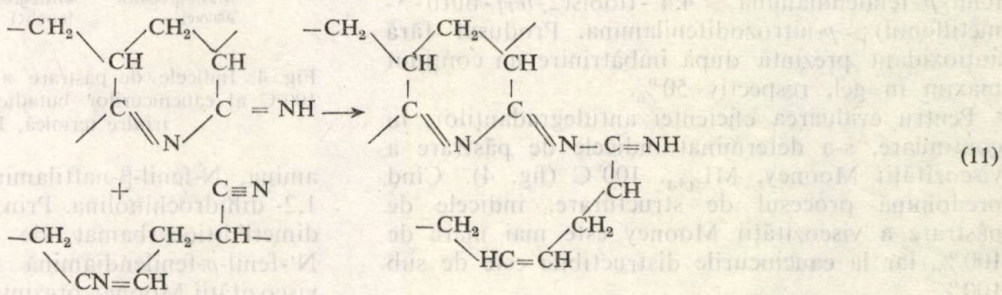


(9)

În continuare, are loc un transfer de proton către grupa vecină, care se află într-o porţiune apropiată a aceleiaşi catene (10) sau a catenei vecine (11):



(10)



(11)

Pentru alegerea sistemului stabilizator optim, compararea se face cu eficienţa antioxidanţilor etalon, N-fenil-β-naftilamina (PBN) şi 2,6-di-*terţ*-butil-4-metilfenol (Ionol) precum şi cu elastomerul nestabilizat.

Rezultatele încercărilor de stabilizare a cauciucului butadien-acrilonitrilic sînt prezentate grafic sub formă de histograme.

În primul rînd, au fost evaluate caracteristicile cinetice, figurile 1 şi 2. Datele referitoare la perioada de inducţie, figura 1, evidenţiază o eficienţă mai bună a antidegradanţilor aminici faţă de antidegradanţii fenolici; o comportare intermediară prezintă antidegradantul ZDMC. Ordinea capacităţii lor de protecţie, privitor la perioada de inducţie este: poli-2,2,4-trimetil-1,2-dihidrochinolină > N-fenil-β--naftilamina=N,N′-difenil-*p*-fenilendiamina > N-izopropil-N′-fenil-*p*-fenilendiamina > *p*-nitrozodifenilamina > dinonildifenilamina > dimetilditiocarbamatul de zinc > 2,2′-metilen-bis(metil-6-*terţ*butilfenol) > 4,4′-tiobis (2-*terţ*-butil-5 metilfenol) > 2,6-di-*terţ*-butil-4-metilfenolul > fenolstirenat > trinonilfenilfosfit > elastomer neprotejat. Perioada de propagare a procesului de oxidare, figura 2, indică următoarea ordine a eficienţei antidegradanţilor studiaţi: N-izopropil-

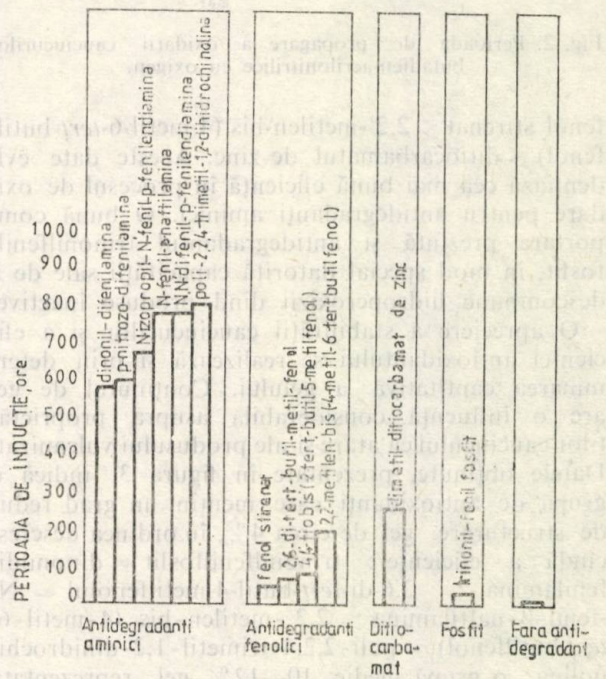


Fig. 1. Perioada de inducţie a oxidării cauciucurilor butadien-acrilonitrilice cu oxigen.

p-fenilendiamina > N,N′-difenil-*p*-fenilendiamina > 4,4-tiobis (2-*terţ*-butil-5-metilfenolul) > trinonilfenilfenilfosfit > *p*-nitrozodifenilamina > poli-2,2′,4-trimetil- 1,2-dihidrochinolina > N-fenil-β-naftilamina > dinonildifenilamina > 2,6-di-*terţ*-butil-4-metilfenol) >

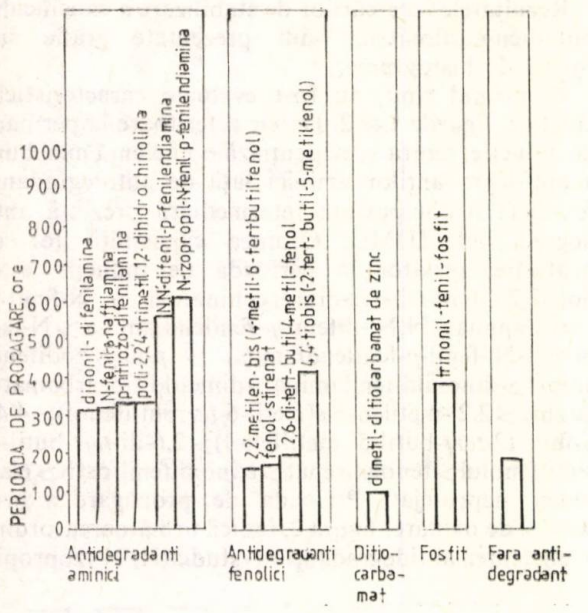


Fig. 2. Perioada de propagare a oxidării cauciucurilor butadien-acrilonitrilice cu oxigen.

fenol stirenat > 2,2'-metilen-bis (4-metil-6-*terț*-butilfenol) > ditiocarbamatul de zinc. Aceste date evidențiază cea mai bună eficiență în procesul de oxidare pentru antidegradanți aminici. O bună comportare prezintă și antidegradantul trinonilfenilfosfit, în mod special datorită capacității sale de a descompune hidroperoxizii dînd produse inactive.

O apreciere a stabilității cauciucurilor și a eficienței antioxidantului se realizează și prin determinarea cantitativă a gelului. Conținutul de gel are o influență considerabilă asupra proprietăților cauciucului ca atare și ale produsului vulcanizat. Datele obținute, prezentate în figura 3, indică o grupă de antioxidanți care mențin un grad redus de structurare, gel de circa 4%, în ordinea descrescîndă a eficienței: trinonilfenilfosfit = dinonildifenilamina > 2,6-di-*terț*-butil-4-metilfenolul = N-fenil-β-naftilamina > 2,2'-metilen-bis (4-metil-6-*terț*-butilfenol) = poli-2,2,4-trimetil-1,2-dihidrochinolina; o grupă medie, 10—12% gel, reprezentată prin dimetilditiocarbamat de zinc; antioxidanți cu o activitate slabă, 25—40% gel: N,N'-difenil-*p*-fenilendiamina > fenol stirenat > N-izopropil-N'-fenil-*p*-fenilendiamina > 4,4'-tiobis(2-*terț*-butil-5-metilfenol) > *p*-nitrozodifenilamina. Produsul fără antioxidant prezintă după îmbătrînire un conținut maxim în gel, respectiv 50%.

Pentru evaluarea eficienței antidegradanților, în continuare, s-a determinat indicele de păstrare a viscozității Mooney, ML_{1+4}, 100°C (fig. 4). Cînd predomină procesul de structurare, indicele de păstrare a viscozității Mooney este mai mare de 100%, iar la cauciucurile distructibile este de sub 100%.

Așa cum rezultă din datele prezentate în figura 4, pentru toți antidegradanții studiați indicele de păstrare a viscozității Mooney prezintă valori mai mari de 100%. Valorile cele mai scăzute se obțin cu trinonilfenilfosfit, cu antioxidanții fenolici studiați iar din grupa antioxidanților aminici, dinonildifenil-

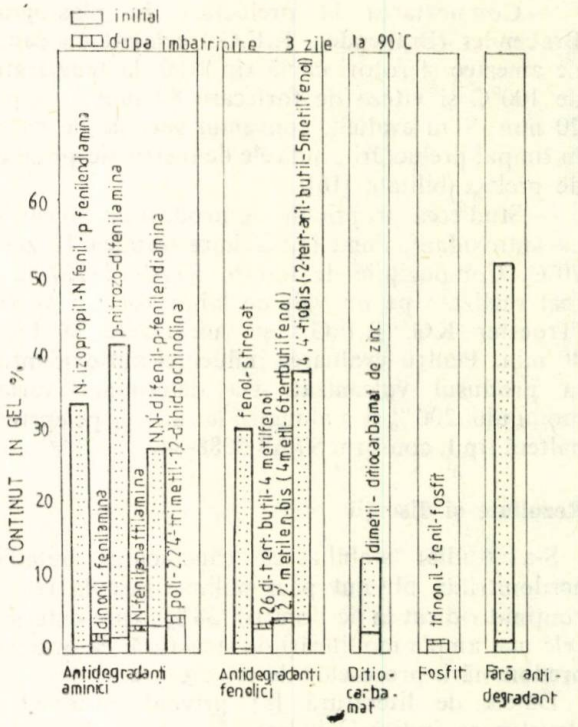


Fig. 3. Conținutul de gel al cauciucurilor butadien-acrilonitrilice.

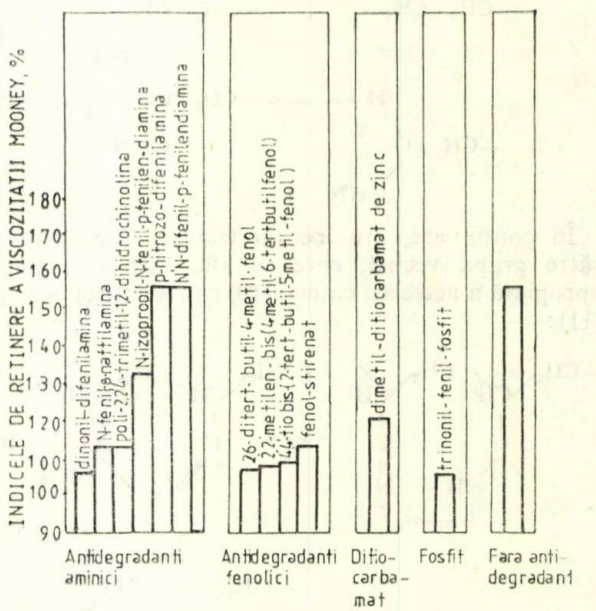


Fig. 4. Indicele de păstrare a viscozității Mooney ML_{1+4} 100°C al cauciucurilor butadien-acrilonitrilice, după îmbătrînire termică, 12 zile, la 70°C.

amina, N-fenil-β-naftilamina și poli-2,2',4-trimetil-1,2- dihidrochinolina. Prin utilizarea antioxidanților dimetilditiocarbamat de zinc și a N-izopropil-N'-fenil-*p*-fenilendiamină indicele de păstrare a viscozității Mooney prezintă valori între 120—130%. Cele mai ridicate valori, la nivelul produsului fără antidegradant, se obțin cu *p*-nitrozo-difenilamina și N,N'-difenil-*p*-fenilendiamina.

Comportarea la prelucrare prezintă interes în evaluarea eficienței de stabilizare a cauciucului butadien-acrilonitrilic cu diferiți antidegradanți. S-a

studiat comportarea la prelucrare în plastograful Brabender. Produsele au fost caracterizate pe baza diagramelor înregistrate, ce conţin variaţia momentului de torsiune pe parcursul întregii experienţe. Valorile caracteristicilor determinate, consumul specific de energie la prelucrare, indicele de distrucţie şi indicele de prelucrabilitate sînt prezentate în figurile 5—7.

Din datele prezentate în figura 5, consumul specific de energie prezintă valori comparabile pentru produsele stabilizate cu majoritatea antidegradanţilor studiaţi. O valoare ceva mai ridicată se obţine cu poli (2,2'4-trimetil-1,2-dihidrochinolină) Valorile indicelui de distrucţie, figura 6, evidenţiază o eficienţă a stabilizării în timpul prelucrării slabă pentru antidegradanţii de tip aminic (N-izopropil-N'-fenil-*p*-fenilendiamina şi *p*-nitrozo-difenilamina), care se îmbunătăţeşte, situîndu-se în cazul dinonildifenilaminei la nivelul antioxidanţilor fenolici şi a trinonilfenilfosfitului. Dimetilditiocarbamatul de zinc prezintă, de asemenea, o comportare bună în timpul prelucrării.

Sub aspectul indicelui de prelucrabilitate (fig. 7), cea mai bună comportare o au antidegradanţii fenolici, fosfitul şi antioxidanţii aminici dinonildifenilamina, poli (2,2,4-trimetil-1,2-dihidrochinolina) şi N-fenil- β -naftilamina.

O comportare mai slabă au produsele stabilizate cu antioxidanţii aminici N-izopropil-N'-fenil-*p*-fenilendiamina şi N,N'-difenil-*p*-fenilendiamina şi dimetilditiocarbamatul de zinc.

În continuare, s-au studiat proprietăţile compoziţiilor vulcanizate realizate cu mostrele de cauciuc butadien-acrilonitrilic cu diferiţi antioxidanţi, îmbătrînite 12 zile, la 70°C. Pentru evaluarea eficienţei antidegradanţilor, s-a determinat variaţia modulului 200% şi a alungirii la rupere. Rezultatele sînt prezentate în figurile 8 şi 9.

Aşa cum rezultă din datele prezentate în figura 8, majoritatea produselor îmbătrînite realizate cu anti-

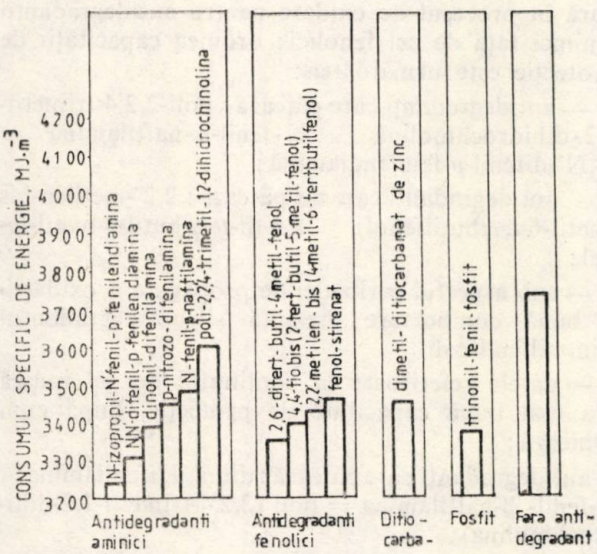


Fig. 5. Consumul specific de energie la prelucrarea cauciucurilor butadien-acrilonitrilice în plastograful Brabender la 100°C, cu turaţia de 80 min^{-1}.

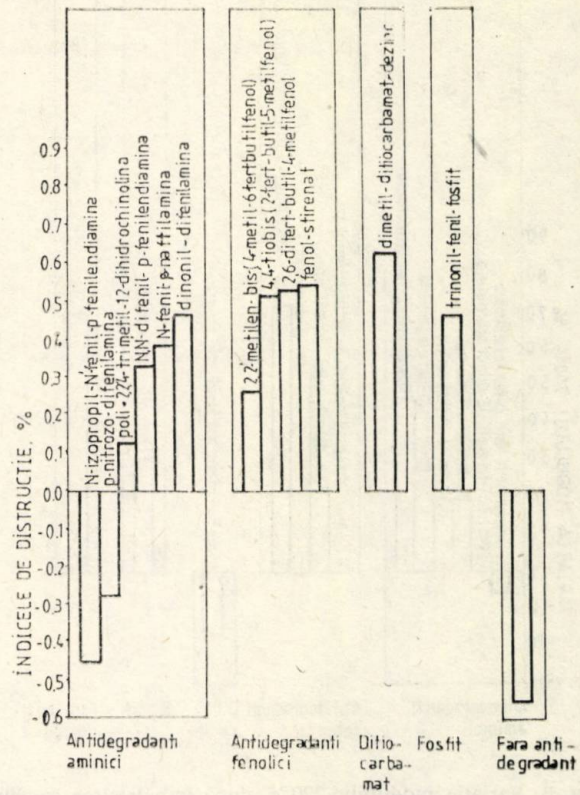


Fig. 6. Indicele de distrucţie la prelucrarea cauciucurilor butadien-acrilonitrilice în plastograful Brabender la 100°C cu turaţia de 80 min^{-1}.

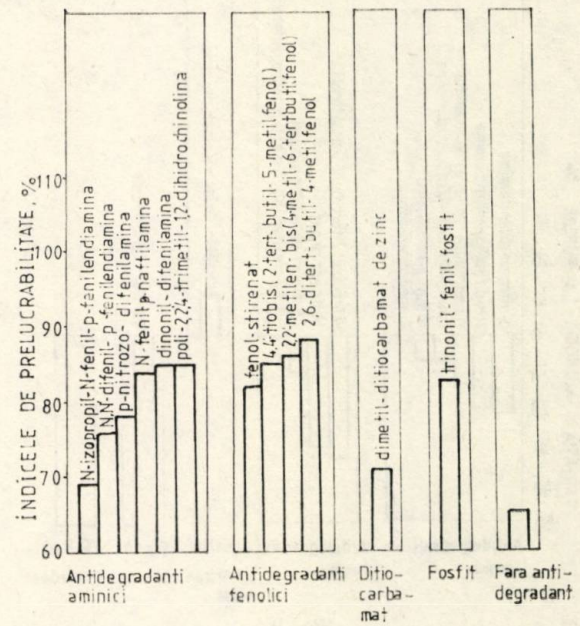


Fig. 7. Indicele de prelucrabilitate la prelucrarea cauciucurilor butadien-acrilonitrilice în plastograful Brabender, la 100°C, cu turaţia de 80 min^{-1}.

degradanţii aminici studiaţi prezintă creşteri ale modulului 200% de sub 20%. O creştere de 40% a modulului 200% o prezintă produsul realizat cu antioxidantul N,N'-difenil-*p*-fenilendiamina. În seria antidegradanţilor fenolici, cea mai bună comportare, sub aspectul creşterii modulului 200% o are anti-

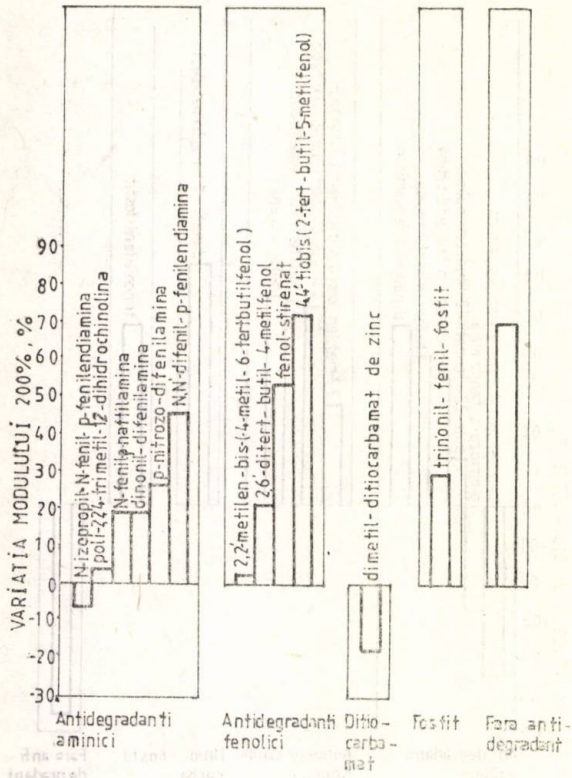


Fig. 8. Variația modulului 200%, după îmbătrînirea cauciucurilor butadien-acrilonitrilice, 12 zile, la 70°C.

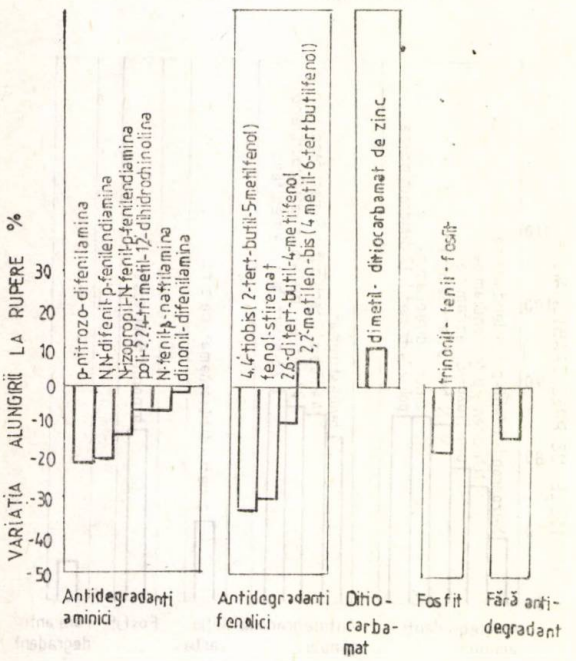


Fig. 9

oxidantul 2,2'-metilen-bis (4-metil-6-*terț*-butilfenol) urmat de 2,6-*diterț*-butil-4-metilfenol. Fenolul stirenat și 4,4'tiobis-(2-*terț*-butil-5-metilfenolul) prezintă creșteri ridicate ale modulului 200% (55—70%). Fosfitul studiat se situează în poziție medie ca eficiență, prin creșterea modulului 200%.

În ceea ce privește alungirea la rupere (fig. 9), pierderile pentru toate sistemele de antidegradanți studiați sînt de sub 50%. Pierderile cele mai mari ale alungirii la rupere se obțin cu antioxidanții fenolici, 4,4'-tiobis(2-*terț*-butil-5-metilfenolul) și fenolul stirenat. Din punctul de vedere al păstrării alungirii la rupere, cele mai eficiente sînt: dinonildifenilamina, N-fenil- β -naftilamina și poli(2,2,4-trimetil-1,2-dihidrochinolina), iar în grupa antidegradanților fenolici 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-*terț*-butilfenol) și 2,6-di*terț*-butil-4-metilfenolul. Valori medii ale pierderii alungirii la rupere se obțin prin utilizare produsului stabilizat cu trinonilfenolfosfit.

Concluzii

Cercetările în domeniul stabilizării cauciucurilor butadien-acrilonitrilice sînt stimulate, pe de o parte, de necesitatea de a mări stabilitatea cauciucului pe parcursul sintezei (prin trecerea de la procedeul de uscare a cauciucului în bandă la folosirea unor mașini cu melc) iar pe de altă parte de extinderea utilizării în diferite domenii industriale: industria aeronautică, a autovehiculelor, alimentară și tehnica medicală, care sînt limitate de natura antidegradantului utilizat.

În stabilizarea cauciucului, este hotărîtor dacă se folosește pentru vulcanizate de culoare deschisă, sau pentru cele șarjate cu negru de fum. Pentru primul caz, sînt necesari stabilizatori care nu pătează, eficacitatea lor este de cele mai multe ori mică și ei nu au capacitatea de protecție a stabilizatorilor care pătează.

Alegerea stabilizatorilor, pe de altă parte, este limitată prin necesitatea de siguranță toxicologică.

Avînd în vedere aceste considerente, studiul stabilizării cauciucului nitrilic tip Carom NBR cu 38% acrilonitril utilizînd diferiți antidegradanți din clasa aminelor secundare, a fenolilor, ditiocarbamați și fosfiți a permis următoarele constatări:

— caracteristicile cinetice (legate de procesul de distrucție oxidativă), respectiv perioada de inducție și perioada de propagare indică o eficiență superioară în procesul de oxidare pentru antidegradanții aminici față de cei fenolici; ordinea capacității de protecție este următoarea:

— antidegradanți care pătează: poli-2,2,4-trimetil-1,2-dihidrochinolină > N-fenil-β-naftilamina = N,N'-difenil-*p*-fenilendiamină;

— antidegradanți care nu pătează: 2,2'-metilen-bis (metil-6-*terț*butilfenol) > 2,6-di-*terț*-butil-4-metil-fenol;

— sub aspectul perioadei de propagare a oxidării, o bună comportare prezintă și antidegradantul trinonilfenilfosfit.

— datele referitoare la conținutul de gel indică cea mai bună capacitate de protecție, după cum urmează:

—antidegradanți care pătează: dinonildifenilamina > N-fenil- β-naftilamina = poli (2,2,4-trimetil-1,2-dihidrochinolina);

—antidegradanți care nu pătează: trinonilfenilfosfit > 2,6-di-*terț*-butil-4-metilfenolul = 2,2'-metilen-bis (4-metil-6-*terț*-butilfenolul);

— comportarea bună ca stabilizator a fosfitului confirmă datele de literatură [6], care indică cea mai bună capacitate de protecție a fosfitului în cazul fenomenelor de structurare evaluate prin conținutul de gel, dar numai pentru o perioadă relativ scurtă de îmbătrînire, respectiv 8—12 zile, la 70°C.

— datele referitoare la indicele de reținere a viscozității Mooney corelate cu cele referitoare la indicele de prelucrabilitate, indică cea mai bună capacitate de protecție pentru următorii antidegradanți:

— antidegradanți care nu pătează: 2,6-di-*terț*-butil-4-metilfenol > trinonilfenilfosfit > 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-*terț*-butilfenol);

— antidegradanți care pătează: dinonildifenilamina > poli(2,2',4-trimetil-1,2-dihidrochinolina) = N-fenil-β-naftilamina.

Variația proprietăților compozițiilor vulcanizate realizate cu cauciuc butadien-acrilonitrilic cu diferiți antidegradanți, îmbătrînite (modulul 200% și alungirea la rupere), indică cea mai bună capacitate de protecție pentru antidegradanții aminici; ordinea capacității de protecție este următoarea:

— antidegradanți care pătează: poli-2,2,4-trimetil-1,2-dihidrochinolina > N-fenil-β-naftilamina = dinonildifenilamină;

— antidegradanți care nu pătează: 2,2'-metil-bis (4-metil-6-*ter*-butilfenol) > 2,6-di-*terț*-butil-4-metilfenol.

În domeniul stabilizării cauciucurilor butadien-acrilonitrilice, problema găsirii unor noi antioxidanți eficienți, cu toxicitate mică, nevolatili și ieftini, a căror sinteză să fie bazată pe o materie primă accesibilă, rămîne în continuare o problemă industrială importantă.

Bibliografie

1. HOFMANN, W., Kautschuk Gummi Kunststoffe 37, nr. 9, 1984, p. 753,
2. PHELPS, A., TIMAR, J. și WALKER, I., Rubber India 20, nr. 6 1968, p. 13.
3. HORVATH, W. J., Elastomerics 111, nr. 8, 1979, p. 19.
4. SCHNEIDER, P., Kautschuk Gummi 6, nr. 6, 1953, p. 111.
5. HUFENREUTER, W. și SCHMIDT, H., Plaste und Kautschuk, 21, nr. 8, 1974, p. 584.
6. SHELTON, J. R., „Stabilization Against Thermal Oxidation", p. 29, în HAWKINS, W. L. (ed) „Polymer Stabilization", Wiley, New York, 1972.
7. PODALINSKII, A. V. și PODDUBNÎI, I. Ia., Kauciuk i rezina, nr. 2, 1973, p. 3.
8. MOISEEV, V. V. și ESINA, T. I., „Starenie is stabilizațiia butadien-nitrilnîh kauciukov", TINIITEneftehim, Moscova, 1978.
9. LEVY, R., Rev. gen. caoutch. plast., 51, nr. 4, 1974, p. 243.
10. HAWKINS, W., L., „Methods for Measuring Stabilizer Effectiveness", p. 401. in HAWKINS, W. L., (ed) „Polymer Stabilization", Wiley, New York, 1972.
11. MOISEEV, V. V., ESINA, T. I. și CERKASOVA, S. N. Prom. sint. kauciuka, nr. 8, 1977, p. 10.
12. MOISEEV, V. V. Prom. sint. kauciuka, nr. 12, 1977, p. 11.
13. KISSINGER, B. E. și NEWMAN, S. V., „Differential Thermal Analysis" în Analytical Chemistry of Polymers" de G. M. Kline (ed), ediția în l. rusă, Mir, Moscova, 1965, II, p. 135.
14. DUNN, J. R., BYRNE, P. S. și COULTHARD, D. C. „Comunicare la I.I.S.R.P. Annual Meeting, San Francisco, 1973.
15. PODALINSKII, A. V., Kauciuk i rezina, 1972, nr. 10, p. 10.
16. IVAN, G., BUGARU, E., PLEȘA, R. și BUJENIȚĂ, P., Mat. Plastice, 20, nr. 2, 1986, p. 113.

Intrat în redacție: 6.X.1988

brevete

SOLUȚIE MEDICAMENTOASĂ CU ROL ÎN METABOLISMUL CALCIULUI

Brevet R.S.R. nr. 93704

Soluția medicamentoasă cu rol în metabolismul calciului, conform invenției și care favorizează distribuția și fixarea calciului după necesarul organismului, conține clorură de calciu și citrat de procaină într-un raport molar 3:1.

Invenția prezintă avantajul obținerii unei soluții medicamentoase cu proprietăți farmacologice favorabile în metabolizarea calciului din organism.

Dosar nr. 122848
Data înregistrării: 02.04.86
Data publicării: 22.02.88
Int. Cl[4].: A61K31/245
Solicitant: Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice, București
Titular: Întreprinderea de Medicamente, București

PROCEDEU DE OBȚINERE A UNUI COLORANT METILIC ANTIHALOU

Brevet R.S.R. nr. 94762

Conform procedeului descris, se tratează aldehida *p*-N,N-dimetilaminocinamică cu 1-(4'-sulfofenil)-3-metil-5-pirazolonă, în prezență de metanol, la o temperatură cuprinsă între temperatura camerei și temperatura de reflux a amestecului de reacție.

Procedeul conform invenției prezintă avantajul că permite obținerea unui colorant cu maximum de absorbție la 600 nm, domeniu în care nu au fost sintetizați alți coloranți antihalou, reacția fiind condusă fără catalizatori, cu un randament de 90—95%.

Dosar nr. 122685
Data înregistrării: 22.03.86
Data publicării: 14.05.88
Int. Cl[4]: CO9B23/10
Titular: Combinatul de Îngrășăminte Chimice, Tîrgu-Mureș.

CORNELIU M. DAVIDESCU
RADU GR. VÎLCEANU

Cinetica hidrolizei *p*-nitrofenilacetatului în prezența unor catalizatori nucleofili

C.Z.: 547.465 : 542.938

Utilizarea compușilor macromoleculari sintetici drept catalizatori se bucura, în prezent, de un interes deosebit, în special datorită faptului că reacțiile pot servi ca modele pentru studierea unor procese enzimatice complexe. În scopul obținerii unor informații care să permită realizarea unor catalizatori biometici prin grefarea catalizatorilor omogeni pe suporturi polimere, sînt prezentate rezultatele obținute în studiul cinetic al hidrolizei p*-nitrofenilacetatului, ca reacție model pentru procese esterolitice. Drept catalizatori, au fost utilizați compuși nucleofili cu structură similară centrelor active ale enzimei hidrolitice α-chimotripsina. Se studiază relația structură — activitate catalitică și se propune un mecanism de reacție de tipul catalizei nucleofile.*

The application of synthetic macromolecules as catalysts has lately received considerable attention especially because these reactions can be used as models for complex enzymatic processes. Aiming at the obtaining of biomimetic catalysts by the grafting of homogeneous catalysts on polymer supports, the paper presents the results obtained in the p-nitrophenyl acetate hydrolysis kinetic study, as a model reaction for the enzymatic esterolytic reactions. The nucleophile compounds with a structure similar to the active sites of the α-chymotripsin were used as catalysts. The structure-catalytic activity relationship is studied and a nucleophile catalysis reaction mechanism is proposed.

Использование макромолекулярных синтетических веществ в качестве катализаторов вызывает в настоящее время особый интерес, в частности благодаря тому, что эти реакции могут служить моделями для изучения некоторых сложных энзиматических процессов. С целью получения ряда информаций, которые позволили бы создать биомиметические катализаторы путем прививки гомогенных катализаторов на полимерных носителях, представлены результаты, полученные при исследовании кинетики гидролиза п-нитрофенилацетата, как модельной реакции эфиролитических процессов. В качестве катализаторов были использованы нуклеофильные соединения, имеющие строение подобное строению активных пентров гидролитического фермента α-химотрипсина. Изучается соотношение структура-каталитическая активность и предлагатся механизм реакции типа нуклеофильного катализа.

Tendința de a îmbina avantajele catalizei omogene cu cele ale catalizei eterogene, prin grefarea catalizatorilor omogeni pe suporturi polimere [1—3] constituie un domeniu de cercetare de mare actualitate. În acest fel, se optimizează recuperarea catalizatorilor omogeni costisitori, în vederea reciclării, se realizează retenția sau chiar accentuarea activității catalitice, comparativ cu omologii omogeni, și se pot induce efecte suplimentare de selectivitate și/sau specificitate, datorate ligandului polimer.

De un interes deosebit se bucura utilizarea compușilor macromoleculari sintetici, drept catalizatori, în reacții model pentru procese enzimatice complexe [4—10].

Activitatea catalitică a enzimei hidrolitice α-chimotripsina este atribuită resturilor imidazolice din histidina-57, asistate de grupările hidroxil din serina-195.

În vederea obținerii de date care să permită „proiectarea conștientizată" a unor sisteme catalitice de tip biomimetic, prin grefarea de catalizatori omogeni pe matrici polimere insolubile, s-a efectuat studiul cinetic, termodinamic și al corelației structură — activitate catalitică, pentru reacția model de hidroliză a esterilor activați de tipul *p*-nitrofenilacetatului (PNPA). Datorită similarității principiale cu centrele active din sistemul enzimatic, s-au

Ing. CORNELIU M. DAVIDESCU, Institutul Politehnic — Timișoara. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Conf. dr. ing. RADU G. VÎLCEANU, Centrul de Chimie — Timișoara.

studiat drept catalizatori sisteme heterociclice nucleofile de tip azolic sau aminoazolic: imidazol (I) benzimidazol (BI), 2-aminobenzimidazol (ABI), 5-metil-2-aminobenzimidazol (5MeABI) şi 1-metil-2-aminobenzimidazol (1MeABI). Conform datelor de literatură, doar imidazolul a mai fost menţionat [11] în calitate de catalizator pentru reacţia studiată.

Partea experimentală

Materiale utilizate

Ca substrat, a fost utilizat PNPA de provenienţă comercială (Aldrich). Cu excepţia imidazolului (Merck), catalizatorii au fost preparaţi şi caracterizaţi conform datelor de literatură [12].

Metode de studiu

Studiul cinetic a fost efectuat în setul de condiţii ce a asigurat activitatea catalitică optimă în cazul imidazolului [11]:

— pH = 7,5 (sistem tampon: Tris—HCl);
— tărie ionică 0,02 (reglată cu KCl);
— mediu de reacţie: amestec etanol : apă (10 : 90 v/v).

S-a lucrat cu exces de catalizator, pentru a evita efectul de saturaţie caracteristic catalizei enzimatice, în condiţiile excesului de substrat.

Evoluţia reacţiei s-a urmărit spectrofotometric, măsurînd absorbţia ionului fenolat eliberat în timp, la lungimea de undă de 410 nm, corespunzătoare maximului său de absorbţie din vizibil. Măsurătorile au fost efectuate pe un spectrofotometru de tip VSU-2P (Carl Zeiss, R.D.G.), prevăzut cu dispozitiv de termostatare a cuvelor.

Studiul cinetic preliminar a indicat, prin analiza de regresie, că reacţia este de pseudoordin I în raport cu concentraţia substratului, în condiţiile excesului mare de apă, în concordanţă cu datele de literatură pentru imidazol [11]. Cei mai buni coeficienţi de corelare au fost obţinuţi pentru reprezentări de tipul:

$$\ln (A_{inf} - A_t) = \ln (A_{inf} - A_0) - k_{exp} \cdot t \qquad (1)$$

caracteristice reacţiilor de ordinul I. Valoarea A_{inf} a fost determinată după minimum 10 timpi de înjumătăţire. Liniaritatea în reprezentările de tip (1) s-a păstrat pînă la conversii de 60—70%.

Parametrii cinetici au fost determinaţi prin metodele Guggenheim-Swinbourne [13—14], pentru evitarea impreciziei inerente la determinarea valorii A_{inf}.

În metoda Guggenheim, constanta de viteză a fost determinată pe baza ecuaţiei:

$$\ln (A'_t - A_t) = -k_{exp} \cdot t + \ln [(A_{inf} - A_0) \cdot (1 - \exp(-k_{exp} \cdot \Delta))] \qquad (2)$$

În metoda Swinbourne, constanta de viteză a fost determinată pe baza ecuaţiei:

$$A_t = \exp (k_{exp} \cdot \Delta) \cdot A'_t + A_{inf} \cdot [1 - \exp (k_{exp} \cdot \Delta)] \qquad (3)$$

A_{inf} se poate determina prin intersecţia dreptei $A_t = A'_t$ cu dreapta (3).

Pentru toţi catalizatorii, au fost observate dependenţe liniare $k_{exp} = f$ ([catal.]). Constanta de viteză catalitică $k_{cat.}$, măsură a activităţii catalitice, a fost obţinută din panta dreptelor, iar constanta de viteză a reacţiei necatalizate, k_0, prin extrapolare la concentraţie de catalizator egală cu zero şi prin determinări cinetice experimentale pe probe martor, în absenţa catalizatorilor.

Parametrii termodinamici de activare

Energia de activare şi factorul preexponenţial au fost calculaţi pe baza ecuaţiei Arrhenius, care este respectată pentru toţi catalizatorii.

Entalpia şi entropia de activare au fost determinate în conformitate cu teoria complexului activat pentru concentraţie standard 1M [13—14].

Corelaţia structură-activitate catalitică a fost studiată pe baza: datelor cinetice, a datelor termodinamice şi a densităţii de sarcină la centrul de reacţie. Sarcina sigma a fost calculată prin metoda De1Re, iar sarcina *pi* prin metoda Omega-Hueckel, utilizînd programe proprii, implementate pe un calculator PRAE—MAX, echipat cu unitate dual㠹 de disc flexibil.

S-au utilizat şi relaţiile liniare izocinetice [15—16]:

$$E_a = E_0 + R \cdot \beta \cdot \ln (A) \qquad (4)$$

$$\Delta H^{\neq} = \Delta H_0 + \beta \cdot \Delta S^{\neq} \qquad (5)$$

Rezultate şi discuţii

Constantele de viteză de ordinul I, k_{exp} determinate prin metodele Guggenheim-Swinbourne la temperatura de 304 K, sînt prezentate în tabelul 1. Prin procedee similare, au fost determinate şi constantele de viteză de ordinul I la 311, 320 şi 328 K.

În tabelul 2, sînt prezentate sintetic valorile constantelor de viteză de ordinul II, k_{cat}, şi cele ale parametrilor termodinamici de activare.

După cum rezultă din datele prezentate, toate sistemele heterociclice testate prezintă activitate catalitică. Aceasta creşte în secvenţa:

$$BI < 1MeABI < ABI < 5MeABI < I$$

Activitatea catalitică este determinată de proprietăţile structurale ale sistemelor heterociclice, întrucît ceilalţi factori potenţiali de influenţă (pH, tăria ionică, natura şi polaritatea mediului de reacţie, viteza de agitare etc.) au fost menţinuţi constanţi.

Un factor esenţial în determinarea activităţii catalitice este bazicitatea catalizatorului. Se confirmă că activitatea catalitică cea mai pronunţată o prezintă imidazolul, compusul cu bazicitatea cea mai pronunţată (pKa = 7.21 [17]). Condensarea cu un nucleu aromatic duce la extinderea conjugării, accentuarea caracterului aromatic (ERPE, tabelul 3), scăderea bazicităţii şi, implicit, a activităţii catalitice.

În seria benzimidazolilor, diferenţele de activitate catalitică sînt determinate de efectul substituenţilor asupra densităţii de electroni la centrul de reacţie şi, deci, asupra bazicităţii şi nucleofilicităţii catalizatorului.

Centrul de reacţie este azotul exociclic, fapt dovedit prin păstrarea activităţii la blocarea prin alchilare a azotului endociclic (1MeABI).

Tabelul 1

HIDROLIZA PNPA. $T = 304$ K.; PNPA $= 1 \cdot 10^{-4}$ M.

Catalizator, [Cat.]·1·10⁴, M	Constante de viteză $k_{exp} \cdot 10^5$, s^{-1}							
	1	2	3	4	5	6	7	8
I	6,83	11,37	17,52	21,84	24,17	31,11	36,35	40,88
BI	1,65	1,78	1,91	2,05	2,22	2,32	2,45	2,59
ABI	2,42	3,94	4,09	5,30	6,49	7,13	8,75	9,13
5MeABI	2,96	4,15	5,44	6,77	8,61	9,53	11,22	12,03
1MeABI	2,39	3,07	3,86	4,59	5,43	6,18	7,08	7,75

Tabelul 2

PARAMETRII CINETICI ŞI PARAMETRII TERMODINAMICI DE ACTIVARE

Catalizator	$k_{cat} \cdot 100$, l/mol·s				Parametrii termodinamici de activare
	304 K	311 K	320 K	328 K	
I	49,18*	68,53	107,90	142,35	$Ea = 37,33$ kJ/mol $A = 1,28 \cdot 10^6$ l/mol·s $\Delta H^{\neq} = 34,70$ kJ/mol $\Delta S^{\neq} = -135,76$ J/mol·K
BI	1,35	2,44	5,35	8,83	$Ea = 66,77$ kJ/mol $A = 2,73 \cdot 10^9$ l/mol·s $\Delta H^{\neq} = 63,14$ kJ/mol $\Delta S^{\neq} = -73,05$ J/mol·K
ABI	9,68	16,08	25,60	33,50	$Ea = 42,86$ kJ/mol $A = 2,39 \cdot 10^6$ l/mol·s $\Delta H^{\neq} = 40,24$ kJ/mol $\Delta S^{\neq} = -131,60$ J/mol·K
5MeABI	13,44	19,43	28,85	44,56	$Ea = 40,79$ kJ/mol $A = 1,36 \cdot 10^6$ l/mol·s $\Delta H^{\neq} = 38,16$ kJ/mol $\Delta S^{\neq} = -136 \cdot 26$ J/mol.K
1MeABI	7,78	11,71	20,30	28,25	$Ea = 45,28$ kJ/mol $A = 4,75 \cdot 10^6$ l/mol·s $\Delta H^{\neq} = 42,66$ kJ/mol $\Delta S^{\neq} = -125,89$ J/mol·K
$k_0 \cdot 10^5$ [l/s]	1,50	1,96	2,72	3,58	

* $k_{cat} = 0,53$ l/mol·s: $T = 301$ K; pH $= 8,02$; $\mu = 0,02$; EtOH/apă $= 10/90$ [11].

Se poate admite un efect de asistenţă, exercitat de gruparea aminică (analog celui al hidroxilului serinic al chimotripsinei), explicînd activitatea mai pronunţată a aminobenzimidazolilor, comparativ cu benzimidazolul.

Valorile calculate ale energiilor de activare sînt în concordanţă cu activitatea catalitică observată. Exceptînd benzimidazolul, factorii preexponenţiali sînt de acelaşi ordin de mărime, reflectînd o influenţă similară a factorului steric. După cum rezultă din valorile scăzute ale energiilor de activare, reacţia este preponderent controlată termodinamic. Entropiile de activare reflectă renunţarea la grade de libertate de orientare, la formarea complexului activat.

Observaţiile cinetice confirmă intervenţia catalizatorului azolic în etapa lentă, determinantă de viteză, şi importanţa caracterului său nucleofil. Pentru cei 4 catalizatori din seria benzimidazolului, s-a constatat existenţa unei corelări bune ($r = 0,9653$) între energia de activare şi sarcina netă la centrul probabil de reacţie (azotul exociclic). Prin eliminarea 1-metil-2-aminobenzimidazolului, pentru care datele prezentate sugerează creşterea ponderii altor factori potenţiali de influenţă (foarte probabil, condiţionări

de ordin steric), corelația dintre energia de activare și caracterul nucleofil al catalizatorului devine excelentă. Ecuația de corelare este prezentată în tabelul 3.

Tabelul 3

DATE CALCULATE PENTRU CATALIZATORII OMOGENI

Catalizator	*Ea* kJ/mol	ERPE	Sarcină netă la azotul exociclic		
			sigma	pi	totală
I	37,33	1,117	—0,3096	—0,1927	—0,5023
BI	65,77	1,246	—0,2890	—0,2010	—0,4990
ABI	42,86	1,140	—0,2937	—0,3300	—0,6237
5MeABI	40,79	1,073	—0,2937	—0,3513	—0,6450
1MeABI	45,28	1,033	—0,2957	—0,3566	—0,6523

CORELĂRI ÎN SERIA: BI, ABI, 5MeABI

$$Ea = 152{,}082 + 173{,}328 \cdot \Delta q, \text{ kJ/mol}$$

$(r = 0{,}9982$; ab. stand. $= 1{,}5)$

304 K: $\log (k_{cat}) = -5{,}283 - 6{,}845 \cdot \Delta q$

$(r = 0{,}9997$; ab. stand. $= 2{,}7 \cdot 10^{-2})$

311 K: $\log (k_{cat}) = -4{,}756 - 6{,}308 \cdot \Delta q$

$(r = 09986$; ab. stand. $= 3{,}7 \cdot 10^{-2})$

320 K: $\log (k_{cat}) = -4{,}190 - 5{,}709 \cdot \Delta q$

$(r = 0{,}9970$; ab. stand. $= 5{,}0 \cdot 10^{-2})$

328 K: $\log (k_{cat}) = -3{,}429 - 4{,}756 \cdot \Delta q$

$(r = 0{,}9995$; ab. stand. $= 1{,}6 \cdot 10^{-2})$

S-a constatat, de asemenea, că există o dependență liniară între logaritmul constantei de viteză catalitice și sarcina netă la azotul exociclic, permițînd estimarea pe cale teoretică a constantei de viteză (a activității catalitice) și pentru alte sisteme azolice și aminoazolice substituite la nucleul aromatic.

Deși satisfăcătoare (coeficienți de corelare de 0,94—0,96), corelațiile între Ea sau $\ln(k_{cat})$ și ERPE nu au mai fost prezentate în detaliu.

Pentru cei 5 catalizatori testați, sînt respectate ($r = 0{,}9913$, $\beta = 411$ K) relațiile liniare izocinetice (ec. 4—5). Pentru catalizatorii din seria benzimidazolului (BI, ABI, 5MeABI și 1MeABI) a fost calculată, pe baza relațiilor liniare izocinetice ($r = 0{,}9998$), valoarea de 392 K a temperaturii izocinetice.

Datele cinetice demonstrînd cu claritate intervenția catalizatorului azolic în etapa lentă, determinantă de viteză, corelația dintre constanta de viteză de ordinul II și nucleofilicitatea catalizatorului (modelată prin sarcina netă la azotul exociclic) și valoarea temperaturii izocinetice constituie argumente în favoarea unui mecanism de reacție caracteristic catalizei nucleofile:

$$CH_3-COO-C_6H_4-NO_2 + :B \overset{\text{lent}}{\rightleftharpoons}$$

$$\rightleftharpoons CH_3-CO-B^+ + {}^-O-C_6H_4-NO_2$$

$$CH_3-CO-B^+ + H_2O \xrightarrow{\text{rapid}} CH_3-COOH + {}^+HB$$

$$O_2N-C_6H_4-O^- + {}^+HB \xrightarrow{\text{rapid}} O_2N-C_6H_4-OH + :B$$

Temperatura izocinetică = 392 K.

Schema 1. Mecanismul de reacție probabil.

Respectarea relațiilor liniare izocinetice [15—16] este o dovadă certă că mecanismul de reacție se păstrează nemodificat pentru toți termenii seriei.

Concluzii

A fost demonstrată activitatea catalitică a 4 sisteme heterociclice aminoazolice nucleofile, nemenționate în literatură, în calitate de catalizatori pentru hidroliza esterilor activați de tipul PNPA.

Reacția a fost studiată din punct de vedere cinetic, s-au propus corelații structură — activitate catalitică și un mecanism de reacție de tipul catalizei nucleofile.

Bibliografie

1. * * * ,,Polymer — Supported Reactions in Organic Synthesis'', HODGE, P. și SHERRINGTON, D. C. (ed.), J. Wiley, Chichester, 1980.
2. MATHUR, N. K., NARANG, C. K. și WILLIAMS, R. E., ,,Polymers as Aids in Organic Chemistry'', Academic Press, New-York, 1980.
3. CHAUVIN, Y., COMMEREUC, D. și DAWANS, F., Prog. Polym. Sci., **5**, 1977, p. 95.
4. OVERBERGER, C. G. și SALAMONE, J. C., Acc. Chem. Res., **2**, 1969, p. 217.
5. OVERBERGER, C. G. și DIXON, T. W. în ,,Reactions on Polymers'' Moore, J.A. (ed.), D. Reidel Publ. Co., Boston, 1973, p. 1.
6. OVERBERGER, C. G., SMITH, T. W. și DIXON, K. W., J. Polym. Sci., Symp., **50**, 1975, p. 1.
7. OVERBERGER, C. G. și MITRA, S., Pure Appl. Chem. **51**, 1979, p. 1391.
8. DAWIDOFF, W., Faserforsch. Textiltechn., **25**, nr. 10, 1974, p. 40; **25**, nr. 11, 1974, p. 499; **27**, nr. 1, 1976, p. 33; **27**, nr. 4, 1976, p. 189; **29**, nr. 5, 1978, p. 343 și **29**, nr. 8, 1978, p. 559.
9. MANECKE, G. și REUTER, P., Pure Appl. Chem., **51**, 1979, p. 2313.
10. KANEKO, M., J. Polym. Sci., Macromol. Rev., **16**, 1981, p. 397.
11. OVERBERGER, C. G. și MORIMOTO, M.; J. Amer. Chem. Soc., **93**, 1971, p. 3222.
12. GLATT, H. H., Teza de doctorat, Institutul Politehnic — Timișoara, 1982.
13. MOORE, J. W. și PEARSSON, R. G.: ,,Kinetics and Mechanism'', ediția a III-a, J. Wiley, New-York, 1981.
14. WILLKINSON, F., ,,Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms'', van Nostrand-Reinhold Co., New-York, 1981.
15. * * * ,,Advances in Linear Free Relationships'', CHAPMAN, N. B. și SHORTER, J. (ed.), Plenum Press, London, 1972.
16. WELLS, P. R., ,,Linear Free Energy Relationships'', Academic Press, London, 1968.
17. BAMFORD, C. H. și TIPPER, C. F. H., ,,Chemical Kinetics'', Elsevier Publ. Co., Amsterdam. **10**, 1972.

Intrat în redacție: 20.X.1988

TEODOR STOICA
DUMITRU ȘOTCĂ
LILIANA SÎRBU
RADU MOROIANU
TEOFIL BOTA

Modelarea continuizării unui proces cu reacție chimică de echilibru

C.Z.: 541.124:681.5.015

Criteriile de optimizare pentru conducerea în regim continuu a unui proces chimic de echilibru necesita aplicarea simultană a legilor fenomenelor chimice și de transfer de masă și presupun influența diferită a factorilor: număr de trepte de reacție, rapoarte molare ale reactanților, temperaturi ale fazelor etc. Se exemplifică prin transpunerea în sistem continuu a procesului de acilare a anilinei.

The optimizing criteria for the guiding of an equilibrium chemical process in a continuous system require the simultaneous application of the laws of the chemical phenomena and the mass transfer and are influenced by the following factors: number of reaction stages, mol ratio of the reactants, phase temperature a.s.o. The transportation of the aniline acylation process in a continuous system is used as an exemple.

Критерии оптимизации проведения равновесного химического процесса в непрерывном режиме требуют одновременного применения законов химических феноменов и массопереноса, причём предполагается различное влияние таких факторов, как: число ступеней реакции, молярные отношения реактантов, температуры фаз и т.п. В качестве примера выбрано превращение процесса ацилирования анилина в непрерывный процесс.

Multe clase de reacții ale compușilor organici, cum sînt izomerizarea, hidroliza compușilor halogenați, reacțiile de obținere a unor derivați funcționali din acizii carboxilici și hidroliza acestora etc. sînt reacții de echilibru. Reprezentarea generală a acestui tip de reacții este:

$$A + B \ldots \rightleftarrows P + R + \ldots; \quad (1)$$

și se definește constanta de echilibru a reacției „K" dată de raportul:

$$K = \frac{[P]\,[R]\ldots}{[A]\,[B]\ldots} \quad (2)$$

în care $[P]$, $[R]$ ... reprezintă activitățile chimice ale componenților amestecului de reacție la echilibru, cel mai frecvent activitățile fiind asimilate cu concentrația molară.

Pentru cazul cel mai simplu, reacția

$$A \rightleftarrows P \quad (3)$$

cînd concentrația $[A] = 1$, fracția molară a produsului P, la echilibru este:

$$x = \frac{K}{K+1} \quad (4)$$

În cazul reacției

$$A \rightleftarrows P + R \quad (5)$$

compoziția la echilibru derivă din soluția reală a ecuației:

$$x^2 + Kx - K = 0; \quad (6)$$

iar pentru reacția:

$$A + B \rightleftarrows P + R \quad (7)$$

admițîndu-se concentrații molare inițiale unitare pentru ambii reactanți; concentrația la echilibru a produșilor rezultă din ecuația:

$$(K-1)\,x^2 - 2Kx + K = 0 \quad (8)$$

La efectuarea reacției în scopuri aplicative, pentru mărirea conversiei, se utilizează în exces unul dintre reactanți, sau se reduce concentrația în sistem a unuia dintre produși, cel mai adesea îndepărtîndu-se componentul mai volatil, prin distilare. Este posibilă aplicarea simultană a ambilor factori de deplasare a echilibrului.

Excesul de reactanți fiind limitat din considerente practice, chiar și în procesele industriale discontinue, în condițiile eliminării de produs de reacție, durata necesară realizării conversiei avansate a reactanților este mare.

Simultan cu procesul chimic, are loc transferul de masă prin distilarea componenților amestecului, în proporții dependente de volatilitatea lor relativă.

În această lucrare, se prezintă rezultatele obținute la simularea unei instalații continue de obținere a acetanilidei, pe baza datelor din experimente discontinue de laborator.

Ing. TEODOR STOICA, ing. DUMITRU ȘOTCĂ, ing. LILIANA SÎRBU, și dr. ing. TEOFIL BOTA, ICECHIM — București.
Ing. RADU MOROIANU, Centrul de Calcul al Industriei Chimice și Petrochimice — București.

Acetanilida se formează în reacţia dintre anilină şi acid acetic, conform ecuaţiilor chimice de echilibru:

$$\underset{A}{C_6H_5-NH_2} + \underset{B}{CH_3COOH} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \underset{C}{C_6H_5NHCOCH_3} + \underset{D}{H_2O} \quad (9)$$

Lucrînd la reflux total, la 90—116°C şi un raport molar acid acetic: anilină de 2:1, S h a h şi colaboratorii [1] propun următoarea ecuaţie cinetică:

$$\lg \frac{2 - x_A}{1 - x_A} = 0{,}301 + 0{,}4343\, A' e^{-\frac{E}{RT}} E_x\, t \quad (10)$$

valabilă pentru conversii sub 86%.

În urma studierii reacţiei cu îndepărtarea apei prin distilare azeotropă, la rapoarte molare acid acetic: anilină de 0,25—1,5:1 şi temperaturi de 130—200°C, K o n d e l i k şi colaboratorii [2], indică relaţia:

$$r = k \cdot n_{A_0} [[(1 - x_A)\ [R - x_A - (1 - R_2)\ R_1 x_A] - 0{,}025 x^2_A R_2] / G, \text{ în care} \quad (11)$$

termenii R, R_1, R_2, ţin seama de raportul molar iniţial al reactanţilor şi, respectiv, cantităţile de apă şi acid acetic eliminate din sistem prin distilare.

Într-o lucrare anterioară [3], pe baza studiilor efectuate discontinuu la reflux total, cu îndepărtarea apei prin distilare, cu adaos iniţial de apă — şi continuu cu o singură treaptă de reacţie, pentru diverse grade de conversie, la rapoarte molare cuprinse între 0,5—2,5:1, s-a arătat că relaţia:

$$r = k \left(C_A C_B - \frac{1}{K} C_C C_D \right) \left(\frac{C_B}{C_A} \right)^z \quad (12)$$

reprezintă cel mai bine rezultatele noastre experimentale. Termenul $\left(\frac{C_B}{C_A}\right)^z$ a fost introdus pentru corectarea vitezei de reacţie la exces mare de acid acetic.

Modelarea echilibrului lichid — vapori în sistemul cuaternar anilină — acid acetic — acetanilidă — apă s-a făcut pe baza datelor referitoare la compoziţiile din masa de reacţie şi distilat şi temperaturile corespunzătoare, reactorul fiind considerat un blaz de distilare.

Abaterea de la idealitate a amestecului lichid este corectată prin adoptarea unor constante de echilibru de forma:

$$K_i = \frac{P_i^v \gamma_i}{P} \quad (13)$$

Presiunile de vapori P_i^v ale celor patru componenţi s-au stabilit cu ajutorul ecuaţiei Antoine:

$$\lg P_i^v = A_i - \frac{B_i}{C_i + t} \quad (14)$$

Coeficienţii de activitate, γ_i, au fost calculaţi cu ecuaţia Wilson:

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left(\sum_{j=1}^{Nc} X_i \lambda_{ij} \right) - \sum_{k=1}^{Nc} \frac{X_i \lambda k_i}{\sum_{i=1}^{Nc} X_i \lambda_{ki}} \quad (15)$$

Determinarea parametrilor ecuaţiilor Antoine şi coeficienţilor de interacţiune binară pentru sistemul de patru componenţi s-a făcut prin regresie neliniară cu metoda celor mai mici pătrate.

Stabilirea compoziţiilor s-a făcut cu ajutorul unui program de calcul, admiţîndu-se desfăşurarea reacţiei cu realizarea echilibrului chimic şi fizic pe fiecare treaptă.

La simularea seriei de reactoare, s-au menţinut constante cantităţile totale de anilină şi de acid acetic alimentate şi au fost variate numărul de trepte de reacţie, două sau trei, şi distribuţia acidului acetic, pe trepte de reacţie.

Programul permite stabilirea compoziţiilor şi temperaturilor la echilibru în fiecare reactor, a conversiilor şi volumului reactoarelor. Calculele au fost efectuate cu condiţia respectării unei anumite valori a conversiei anilinei pe fiecare treaptă sau realizarea conversiei maxime.

Rezultatele simulării unei serii de două reactoare cu limitarea conversiei la 62% şi, respectiv, 90% sînt prezentate în tabelul 1, iar cu variaţia liberă a conversiei în tabelul 2.

Pe baza volumelor calculate ale reactoarelor, se poate determina productivitatea instalaţiei, definită ca număr de moli de produs obţinut în unitatea de timp, pe unitatea de volum de reacţie.

Variaţia principalilor parametrii ai unei instalaţii de obţinere a acetanilidei cu distribuţia acidului acetic pe cele două trepte de reacţie este prezentată în figurile 1 şi 2.

Se constată obţinerea unor valori maxime ale conversiei globale la repartizarea aproximativ egală a acidului acetic pe cele două trepte de reacţie (tabelul 2, varianta *2*).

Productivităţi maxime se înregistrează la raport molar acid acetic: anilină 0,95:1 în prima treaptă de reacţie, pentru simularea cu conversii impuse (tabelul 1, varianta *6*) şi la raport 1,05:1 în cazul simulării cu variaţia liberă a conversiilor (tabelul 2, varianta *8*). Pentru acest din urmă caz, creşterea productivităţii la valori mai mici ale conversiilor se explică prin influenţa mai accentuată a modificării volumului de reacţie decît cea a conversiei.

Pentru o serie de trei reactoare, simulările au fost calculate în diverse variante de distribuţie a acidului acetic, pentru valori impuse ale conversiei — 65% reactorul 1, 85% reactorul 2 şi 95% reactorul 3 — (tabelul 3) sau cu variaţia liberă a acestora (tabelul 4).

Influenţa raţiilor molare de acid acetic pe cele trei trepte de reacţie asupra conversiei maxime finale (96,4—97,4%) este mai puţin semnificativă decît la seria de două reactoare (90,9—94,8%).

Ca rezultat al tendinţelor adverse ale proceselor fizice şi chimice, mărirea raportului acid acetic: anilină pe una din treptele de reacţie reduce temperatura de echilibru lichid — vapori, limitînd, prin aceasta, viteza de reacţie. Conversia maximă se realizează la o distribuţie progresiv descrescătoare a

Tabelul 1

SIMULTAREA UNEI SERII DE DOUĂ REACTOARE CU CONVERSII IMPUSE

Variantă de reacție	Reactor	R_{acid} acetic/anilină, moli/mol.	Temperatura, °C		Concentrație acid acetic în distilat, %	Compoziție produs reacție, %				Conversie, %	$V_{reactor}$, l
			reactor	vapori		anilină	acid acetic	acetanilidă	apă		
1	1	0,700	178	100	26,7	30,5	2,0	66,0	1,5	58,9	1,095
	2	0,832	168	109	79,3	5,8	7,8	85,2	1,2	89,1	0,336
2	1	0,750	175	100	27,2	27,4	2,7	68,3	1,6	62,0	0,932
	2	0,782	174	107	79,7	5,4	7,4	86,0	1,2	89,8	0,271
3	1	0,800	171	101	33,6	27,8	3,9	66,8	1,5	62,0	0,662
	2	0,732	172	109	79,1	5,4	6,6	86,9	1,1	90,0	0,352
4	1	0,850	169	101	51,8	27,3	4,7	66,6	1,4	62,0	0,553
	2	0,682	172	109	78,2	5,5	6,3	87,2	1,0	90,1	0,361
5	1	0,900	167	102	45,9	27,1	5,5	66,0	1,4	62,0	0,492
	2	0,632	176	108	77,7	5,6	5,4	88,0	1,0	90,2	0,386
6	1	0,950	165	102	50,0	26,9	6,4	65,3	1,4	62,0	0,444
	2	0,582	177	108	76,6	5,6	4,9	88,5	1,0	90,3	0,410
7	1	1,000	164	103	54,8	26,8	6,8	65,0	1,4	62,0	0,423
	2	0,532	179	108	75,0	5,7	4,4	89,0	1,0	90,0	0,439
8	1	1,050	162	104	57,7	26,6	7,8	64,3	1,3	62,0	0,396
	2	0,482	182	107	73,9	5,7	2,8	89,5	1,0	90,4	0,480
9	1	1,100	161	104	61,2	26,4	8,3	63,9	1,4	62,0	0,375
	2	0,432	184	107	71,6	5,8	3,3	90,0	0,9	90,4	0,532

acidului acetic între cele trei reactoare (tabelul 4, varianta *3*). Productivitatea maximă se atinge la rapoarte molare acid acetic : anilină în prima treaptă 0,900 : 1 și repartiția echilibrată de următoarele două trepte, la simulările cu conversii impuse (tabelul 3, varianta *7*) și la raport molar unitar în prima treaptă și cantitate minimă de acid acetic în ultima treaptă pentru variația liberă a conversiei (tabelul 4, varianta *4*).

La compararea variantelor de instalație cu două și trei reactoare, se observă că creșterea conversiei finale este însoțită de creșterea mult mai accentuată

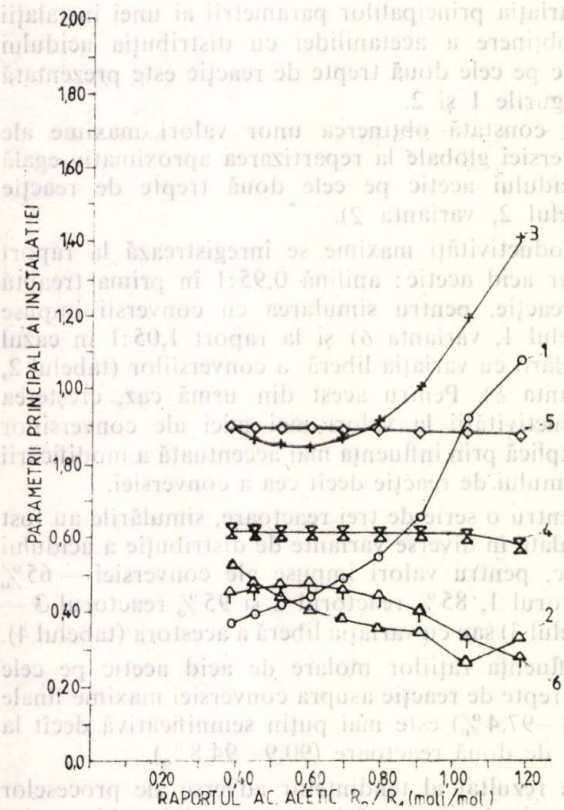


Fig. 1. Variația principalilor parametri ai instalației de obținere a acetanilidei cu distribuția acidului acetic — conversii impuse:
1 — volum reactor 1 (l); *2* — volum reactor 2 (l); *3* — volum total (l); *4* — conversie reactor 1; *5* — conversie totală; *6* — productivitate, mol/l h.

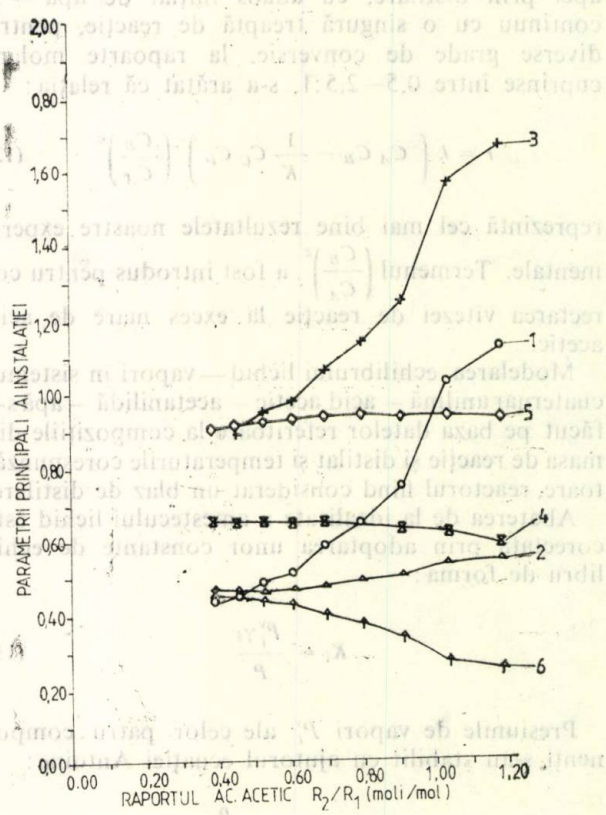


Fig. 2. Variația principalilor parametri ai instalației de obținere a acetanilidei cu distribuția acidului acetic — variația liberă a conversiei:
1 — volum reactor 1 (l); *2* — volum reactor 2 (l); *3* — volum total (l); *4* — conversie reactor 1; *5* — conversie totală; *6* — productivitate, mol/l h

Tabelul 2

SIMULAREA UNEI SERII DE DOUĂ REACTOARE CU VARIAȚIA LIBERĂ A CONVERSIEI

Variantă de reacție	Reactor	R_{acid} acetic/anilină, moli/mol	Temperatura, °C		Concentrație acid acetic în distilat, %	Compoziție produs reacție, %				Conversie, %	$V_{reactor}$, l
			reactor	vapori		anilină	acid acetic	acetanilidă	apă		
1	1	0,700	177	100	26,6	30,5	2,0	66,0	1,5	58,9	1,136
	2	0,832	174	108	75,0	2,5	7,4	89,0	1,1	94,1	0,549
2	1	0,750	175	100	25,4	26,8	2,5	69,0	1,7	62,9	1,040
	2	0,782	174	107	75,0	2,0	7,6	89,3	1,1	94,8	0,540
3	1	0,800	172	101	30,4	25,9	3,6	68,8	1,7	63,7	0,756
	2	0,732	177	108	76,0	2,3	6,5	90,0	1,2	94,4	0,504
4	1	0,850	170	101	35,5	25,0	4,3	69,0	1,7	64,7	0,650
	2	0,632	180	108	76,0	2,8	5,5	90,7	1,0	94,6	0,478
5	1	0,900	169	101	40,1	24,1	5,0	69,3	1,6	65,6	0,590
	2	0,632	180	108	76,0	2,8	5,5	90,7	1,0	94,6	0,478
6	1	0,950	166	101	45,2	24,1	6,0	68,3	1,5	65,3	0,513
	2	0,582	182	108	75,8	3,3	4,9	90,8	1,0	93,5	0,468
7	1	1,000	165	102	50,0	24,0	6,4	68,2	1,4	65,7	0,490
	2	0,532	183	108	75,2	3,8	4,4	90,8	1,0	92,9	0,463
8	1	1,050	163	103	93,9	24,0	7,4	67,1	1,2	65,3	0,448
	2	0,482	183	108	74,9	4,6	4,0	90,5	0,9	91,9	0,464
9	1	1,100	162	104	57,6	23,7	7,8	67,0	1,5	65,5	0,439
	2	0,432	184	108	74,7	5,3	3,4	90,3	1,0	90,9	0,470

Tabelul 3

SIMULAREA UNEI SERII DE TREI REACTOARE CU CONVERSII IMPUSE

Variantă de reacție	Reactor	R_{acid} acetic/anilină, moli/mol	Temperatura, °C		Concentrație acid acetic în distilat, %	Compoziție produs reacție, %				Conversie, %	$V_{reactor}$, l
			reactor	vapori		anilină	acid acetic	acetanilidă	apă		
1	1	0,800	170	101	37,2	28,0	4,2	65,3	1,5	60,0	0,579
	2	0,500	175	107	73,4	9,8	4,6	84,6	1,0	84,2	0,298
	3	0,232	193	110	82,7	3,0	2,7	93,5	0,8	93,6	0,228
2	1	0,800	170	101	37,2	29,0	4,2	65,2	1,6	60,0	0,581
	2	0,600	172	109	78,3	9,6	5,7	83,6	1,1	84,2	0,264
	3	0,132	203	109	17,9	3,1	1,1	95,2	0,6	93,6	0,587
3	1	0,900	168	103	50,2	29,0	5,2	64,5	1,3	60,0	0,391
	2	0,500	174	108	4,9	9,8	5,0	84,2	1,0	84,4	0,048
	3	0,132	202	108	5,6	3,1	1,3	95,0	0,6	93,9	0,784
4	1	1,000	163	103	57,2	28,5	7,0	63,2	1,3	60,0	0,391
	2	0,400	178	106	71,7	8,6	16,8	73,8	0,8	84,5	0,048
	3	0,132	204	107	72,8	3,2	0,8	95,3	0,7	94,0	0,784
5	1	0,900	168	102	50,2	29,0	5,2	64,5	1,3	60,0	0,469
	2	0,400	185	106	67,3	10,1	2,0	87,0	0,9	84,4	0,608
	3	0,232	202	110	80,5	3,1	1,2	95,0	0,7	94,0	0,512
6	1	0,832	170	102	42,0	29,0	4,5	65,1	1,4	60,0	0,538
	2	0,400	179	105	67,0	9,9	3,6	85,5	1,0	84,2	0,360
	3	0,300	193	112	85,4	3,0	2,7	93,5	0,8	93,7	0,227
7	1	0,900	168	102	50,2	29,0	5,2	64,5	1,3	60,0	0,469
	2	0,332	180	104	59,5	10,0	3,3	85,6	1,1	85,0	0,384
	3	0,300	194	111	85,0	3,0	2,6	93,6	0,8	94,0	0,240
8	1	0,900	168	103	50,2	29,0	5,2	64,5	1,3	60,0	0,470
	2	0,432	179	107	71,8	9,9	3,5	85,5	1,1	84,4	0,366
	3	0,200	201	109	79,9	3,1	1,3	95,0	0,6	93,9	0,456
9	1	0,932	170	101	37,7	29,0	4,2	65,2	1,4	60,0	0,576
	2	0,400	178	105	64,2	9,9	4,0	85,1	1,0	84,2	0,332
	3	0,200	193	112	79,0	3,0	2,7	93,5	0,8	93,7	0,228
10	1	0,700	173	101	32,2	33,7	3,3	61,6	1,4	55,0	0,625
	2	0,600	172	107	71,5	9,7	5,5	83,7	1,1	84,2	0,324
	3	0,232	201	111	84,3	3,0	1,5	94,8	0,7	93,6	0,394

a volumului de reacție. Astfel, la productivitatea maximă, volumul trebuie să crească cu circa 30% pentru o creștere a conversiei de la 91,9% (tabelul 2, varianta *8*) la 96,4% (tabelul 4, varianta *4*). În plus, trebuie luat în considerare gradul de complexitate ridicat la realizarea și exploatarea unei instalații cu mai multe trepte de reacție.

Rezultatele simulării au fost confirmate experimental la nivel de laborator și pilot, pe instalații cu o serie de două reactoare cu amestecare perfectă, de volume egale [4].

Tabelul 4

SIMULAREA UNEI SERII DE TREI REACTOARE CU VARIAȚIA LIBERĂ A CONVERSIEI

Variantă de reacție	Reactor	R_{acid} acetic/anilină, moli/mol	Temperatura, °C		Concentrație acid acetic în distilat, %	Compoziție produs, reacție, %				Conversie, %	$V_{reactor}$, l
			reactor	vapori		anilină	acid acetic	acetanilidă	apă		
1	1	0,800	172	101	30,1	25,8	3,5	69,0	1,7	63,9	0,761
	2	0,500	180	105	66,9	4,7	4,4	89,8	1,1	91,1	0,436
	3	0,232	211	111	85,5	0,5	3,4	95,6	0,5	97,2	0,166
2	1	0,800	172	101	30,6	25,0	3,6	68,7	1,7	63,6	0,748
	2	0,600	179	106	70,2	3,1	5,5	90,3	1,1	93,4	0,478
	3	0,132	226	112	85,9	0,6	1,9	97,1	0,4	97,0	0,119
3	1	0,900	170	102	43,0	25,0	4,7	68,8	1,5	64,7	0,591
	2	0,500	181	106	67,5	3,6	4,9	90,5	1,0	93,1	0,465
	3	0,132	223	111	83,9	0,6	2,1	96,9	0,4	97,4	0,132
4	1	1,000	165	102	50,0	23,9	6,5	68,2	1,4	65,7	0,490
	2	0,400	183	106	68,0	4,9	3,8	90,2	1,1	91,4	0,447
	3	0,132	216	110	82,3	1,4	1,4	96,7	0,5	96,4	0,211
5	1	0,900	170	102	42,9	25,0	4,7	68,8	1,5	64,6	0,587
	2	0,400	190	105	63,0	5,7	2,0	91,4	0,9	90,2	0,746
	3	0,232	225	110	82,8	0,6	1,9	97,0	0,5	97,3	0,231
6	1	0,832	172	101	36,0	26,0	3,9	68,5	1,6	63,6	0,637
	2	0,400	182	104	62,0	6,4	3,4	89,2	1,0	89,1	0,452
	3	0,300	207	112	86,0	0,8	3,2	95,4	0,6	96,9	0,192
7	1	0,900	170	102	43,0	25,0	4,7	68,8	1,5	64,7	0,590
	2	0,332	183	103	56,3	6,4	3,3	89,3	1,0	89,3	0,455
	3	0,300	208	112	85,6	0,8	3,1	95,5	0,6	97,1	0,197
8	1	0,900	170	102	43,0	25,0	4,7	68,8	1,5	64,7	0,590
	2	0,432	183	105	68,1	5,6	3,5	89,9	1,0	90,2	0,458
	3	0,200	213	111	84,7	1,3	1,8	96,4	0,5	96,4	0,200
9	1	0,800	172	101	30,3	25,9	3,6	68,8	1,7	63,7	0,762
	2	0,400	182	103	56,6	5,5	3,8	89,6	1,1	90,0	0,451
	3	0,332	209	113	8,00	0,5	3,4	95,5	0,6	96,9	0,183
10	1	0,700	170	100	24,3	30,4	2,5	65,4	1,7	58,8	1,135
	2	0,600	174	105	64,9	4,7	5,3	88,8	1,2	91,0	0,540
	3	0,232	215	113	87,8	1,0	2,1	96,4	0,5	96,4	0,156

Notații

A' — factor de frecvență
C — concentrație de reactant (indicii A, B, C, D se referă la anilină, acid acetic, acetanilidă și apă) la timpul t
E — energie de activare
E_x — excesul de acid acetic raportat la anilină
G — masă de reacție
K — constanta de echilibru
k, k_1, k_{-1} — constanta de viteză a reacției totale, directe, respectiv inversă
n_{A_0} — numărul inițial de moli de anilină
N_c — număr de componenți
P — presiune de vapori
P_i^v — presiune parțială de vapori a componentului i
r — viteză de reacție
R — raport molar acid acetic : anilină
R_1 — raport molar acid acetic : apă în distilat
R_2 — raport molar între apa din masa de reacție și cea formată în reacție
t — timp
X_A — conversia raportată la componentul A
γ_i — coeficientul de activitate al componentului i
$\lambda_{ij}, \lambda_{ki}$ — coeficient de interacțiune binară.

Bibliografie

1. SHAH, B. M. și HUSSAIN, S. Z., J. Ind. Tech., 4, 1966, p. 287.
2. KONDELIK, P., PASEK, J., PEXIDR, V. și RICHTER, P. Chem. Prum., nr. 11, 1971, p. 551.
3. BOTA, T., STOICA, T., ȘOTCĂ, D., TEUȘDEA, M., SÂRBU, L. și DUMITRESCU, D., Cinetica acetilării anilinei cu acid acetic — Microsimpozion ICECHIM, ian. 1984, București.
4. STOICA, T., ȘOTCĂ, D., SÂRBU, L., BOTA, T., IACOBAN, N., PREDOIU, C. și PUIAN, I. Brevet R.S.R. nr. 93857, 1986.

Intrat în redacție: 27.X.1988

MIHAELA IONESCU
TEOFIL BOTA
MIHAELA MANOLACHE
MAURA CIOBANU

Catalizatori de tip Raney în reacţia Cannizzaro a formaldehidei

C.Z.: 66.097.3 : 547.281.1

Se prezintă influenţa catalizatorilor de tip Raney asupra reacţiei Cannizzaro a formaldehidei în soluţii apoase alcaline. Se propune, pentru domeniul de concentraţii studiat, o cinetică formală de tip pseudomonomolecular şi un mecanism ce presupune formarea unui complex intermediar. Este studiată dependenţa constantei de viteză de anumiţi parametri: temperatură, concentraţie şi granulaţie catalizator.

The influence of the Raney type catalysts on the Cannizzaro reaction of the formaldehyde in alkaline aqueous solutions is presented. For the studied concentration range, the pseudomonomolecular formal kinetics and the forming mechanism of an intermediate are proposed. The dependence of the rate constant on certain parameters: temperature, concentration and catalyst grain size, is presented.

Описано влияние катализаторов типа Рэнея на реакцию Канниццаро формальдегида в щелочных водных растворах. Для изученной области концентраций предлагается формальная кинетика псевдомономолекулярного типа и механизм, который предполагает образование промежуточного комплекса. Изучена зависимость константы скорости от таких параметров, как: температура, концентрация и грануляция катализатора.

Una dintre reacţiile cele mai interesante şi complexe ale formaldehidei o constituie reacţia de disproporţionare cu formare de metanol şi acid formic, studiată pentru prima dată în 1853 de către Cannizzaro (în prezenţa hidroxizilor alcalini) [1—4] şi, apoi, în 1906, de către Tişcenko (în prezenţa alcoolaţilor metalelor alcaline) [1—3]:

$$2\,CH_2O \xrightarrow{OH^-} HCOO^- + CH_3OH \qquad (1)$$

sau:

$$2\,CH_2(OH)_2 \longrightarrow HCOOH + CH_3OH + H_2O \qquad (2)$$

Ulterior, s-a observat că reacţia Cannizzaro poate decurge şi în mediu acid [1]; totodată, s-au extins studiile cinetice şi la reacţia necatalizată, observîndu-se apariţia acidului formic la simpla încălzire a soluţiei de formaldehidă la o temperatură peste 100°C [1].

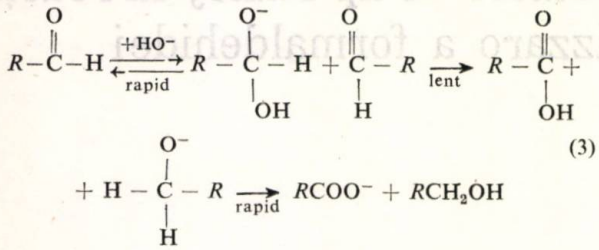
Literatura menţionează, de asemenea, anumite substanţe avînd ca efect accelerarea reacţia Cannizzaro a formaldehidei, reprezentate prin metale de tipul platină sau nichel (Delephine, Horeau — 1937, Pearl — 1946) [2—4] sau oxizii acestora [4]. În 1962, Lachowicz utilizează argintul drept catalizator al reacţiei Cannizzaro [5], pentru ca în 1966—1967, Khaibullina să efectueze studii asupra cineticii acestei reacţii în prezenţa argintului depus pe schimbători de ioni [6—8]. Între 1980 şi 1984, Komora şi Macho prezintă acţiunea catalitica a cuprului şi sărurilor sale, arătînd că acestea măresc de cîteva ori viteza reacţiei Cannizzaro a formaldehidei [9—10]. Kuniat ş.a. [12] prezintă azotatul de cupru drept catalizatorul cel mai eficace pentru transformarea, practic totală, a excesului de formaldehidă (necesar în sintezele de polioli), conform reacţiei Cannizzaro.

Autorii [13, 14] au studiat efectul catalizatorilor de tip Raney (Cu, respectiv Ni — Raney) asupra reacţiei Cannizzaro a formaldehidei, căutînd, totodată, să explice şi unele aspecte legate de cinetica şi mecanismul acesteia.

Mecanismul reacţiei Cannizzaro a constituit obiectul a numeroase cercetări, afirmaţii şi controverse, datorate, în special, complexităţii acesteia, precum şi necesităţii de a explica acţiunea acceleratoare a anumitor structuri asupra vitezei reacţiei. De asemenea, s-a căutat să se explice, în diferite moduri, particularităţile de desfăşurare a reacţiei în prezenţa agentului alcalin, în care acesta joacă, atît rol de catalizator, cît şi de reactant. Totuşi,

Ing. MIHAELA IONESCU, dr. ing. TEOFIL BOTA, ing. MIHAELA MANOLACHE şi ing. MAURA CIOBANU, ICECHIM — Bucureşti.

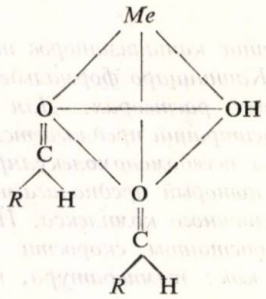
mecanismul propus de Hammett în 1940 [1] rămîne, în linii mari, valabil:



(3)

Forţa motoare a reacţiei este considerată energia de conjugare cîştigată la formarea ionului carboxil.

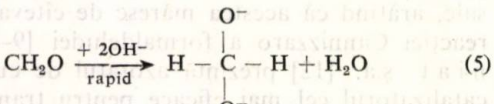
Pomeranz (care, de altfel, pare să fie primul care a studiat cinetica reacţiei Cannizzaro) şi colaboratorii susţin şi demonstrează că în această reacţie nu intervine forma disociată a hidroxidului alcalin, fapt evidenţiat prin accelerarea mai accentuată a reacţiei de către bazele slabe (cu o constantă de disociere mai mică) [3, 11]. Ulterior, Pfeil (1951) a stabilit că etapa determinantă de viteză o constituie formarea unui complex intermediar din două molecule de aldehidă şi una de hidroxid [3].



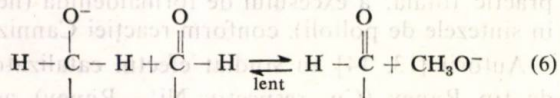
(4)

Complexul, după cum se observă, are structura unei piramide cu ionul metalic situat în vîrful acesteia.

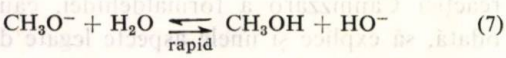
Cinetica reacţiei Cannizzaro poate fi de ordinul III, explicată bine prin mecanismul descris anterior, sau de ordin superior, fracţionar, pînă la IV, explicat prin alte mecanisme, ca, de exemplu cel postulat de Euler, cu formarea unui dianion conform schemei [1]:



(5)



(6)



(7)

Pentru o cinetică de ordinul III, viteza reacţiei Cannizzaro este dependentă de pătratul concentraţiei formaldehidei şi de concentraţia hidroxidului, conform ecuaţiei:

$$v = k_3[CH_2O]^2[OH] \quad (8)$$

În cazul unor soluţii alcaline foarte diluate (exces de aldehidă), viteza reacţiei Cannizzaro poate decurge şi printr-o cinetică de ordin I, constanta de viteză nedepinzînd de concentraţia hidroxidului [3].

Partea experimentală

a. *Reactanţi:*

— soluţie de CH_2O p.a. 34%, cu conţinut de acid formic $0{,}15 \times 10^{-2}$ % CH_3OH 8,52%;

— soluţie NaOH 19% din NaOH p.a., fără Na_2CO_3

b. *Preparare catalizatori:*

— Ni-Raney, din aliaj de Ni/Al, cu un conţinut de 30—33% Ni, mojarat, s-a selectat fracţiunea 0,2—0,3 mm; s-a activat conform [15], prin atac cu soluţie de NaOH 15%, şi încălzire la 35—40°C timp de 0,5 h şi la 60°C timp de 0,5 h.

— Cu-Raney, din aliaj de Cu/Al, cu un conţinut de 50% Cu, mojarat, s-au selectat 3 fracţiuni: 0,3—0,5; 0,5—0,8; 0,8—1,0 mm; s-a activat conform [16] cu soluţie de NaOH 2%, la temperatură 50°C timp de 3 h.

c. *Metodologie de analiză:*

— compoziţia aliajelor de Cu, respectiv Ni/Al — metodă spectrală;

— NaOH şi HCOONa — metodă simultană de titrare potenţiometrică în mediu neapos [17];

— CH_2O — metodă specifică fotocolorimetrică; s-a dozat în probele neutralizate anterior;

— CH_3OH — metodă gaz-cromatografică.

d. *Metodologie de experimentare:*

— aparatură: balon de 250 ml prevăzut cu agitare, refrigerent pentru condensarea vaporilor, pîlnie de dozare şi termostatare;

— condiţii de experimentare: temperatură 20, 40 şi 50°C; concentraţii iniţiale de NaOH 0,16—0,31 $mol \cdot l^{-1}$; CH_2O 0,55—1,19 $mol \cdot l^{-1}$; catalizator-conform pct.b, introdus simultan cu soluţia de NaOH, în momentul în care sistemul ($CH_2O + H_2O$) se afla în regim staţionar de temperatură; prelevarea de probe s-a efectuat la intervale de timp cuprinse între 1 şi 5 min, în funcţie de desfăşurarea reacţiei.

Rezultate şi discuţii

În toate experienţele efectuate ale căror rezultate sînt prezentate în această lucrare, s-a lucrat într-un domeniu de concentraţii (CH_2O, NaOH) care a permis să se avanseze o ipoteză simplificatoare, şi anume, aceea a unei cinetici formale de ordinul I. În acest caz, constanta de viteză s-a calculat conform ecuaţiei:

$$k_1 = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{C^0_{NaOH}}{C^t_{NaOH}} \quad (9)$$

S-a lucrat cu soluţie de NaOH şi nu cu alt agent alcalin, fiind cunoscut faptul că, în aceste condiţii, reacţia de autocondensare a formaldehidei la zaharuri, care concură reacţia Cannizzaro, este neglijabilă [8, 9].

În figura 1, sînt prezentate comparativ curbele de variaţie a concentraţiei de NaOH, în timp, pentru reacţia necatalizată, pentru cea efectuată în

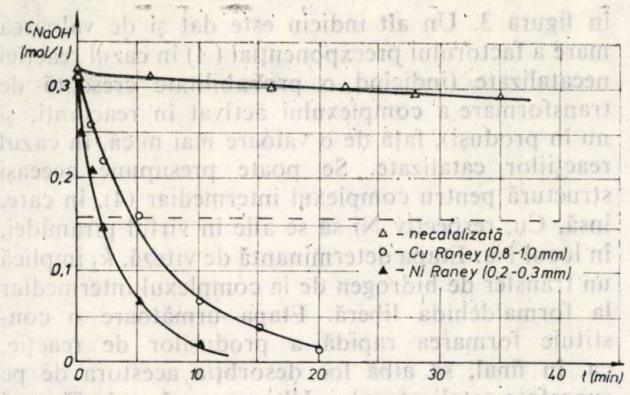


Fig. 1. Variația concentrației de NaOH în timp pentru reacția Cannizzaro a formaldehidei, 40°C.

prezență de Ni, respectiv, Cu — Raney. Față de experiența martor, pentru care constanta de viteză obținută concordă cu datele de literatură [3, 5, 9], pentru experiențele catalizate de Cu, respectiv Ni — Raney, s-au obținut valori de circa 60, respectiv de 100 de ori mai mari. Se observă că toate curbele calculate concordă cu datele experimentale (coeficient de corelare în toate cazurile 0,98—0,99). Trebuie menționat că cele două constante de viteză, pentru Cu, respectiv Ni — Raney, nu pot fi totuși comparate, deoarece experiențele nu sînt efectuate cu aceeași concentrație de catalizator. Mai mult, concentrația efectivă a Ni—Raney nu poate fi calculată, deoarece pentru Ni—Raney nu au existat date morfologice specifice.

În figura 2, sînt reprezentate, pentru una din experiențe, curbele de variație în timp a concentrației reactanților (CH_2O, NaOH) și a unuia din produși (HCOONa). Se observă, din nou, aceeași concordanță bună a datelor experimentale cu curba calculată. Celălalt produs al reacției Cannizzaro, CH_3OH, s-a pus în evidență și s-a controlat numai calitativ, prin analiza gaz-cromatografică a probelor prelevate și neutralizate anterior.

În continuare, s-a verificat constanta de viteză pentru tot domeniul de concentrație studiat. În tabelul 1, sînt prezentate datele de concentrație a reactanților și constantele de viteză pentru reacțiile catalizate de Cu, respectiv Ni — Raney, comparativ cu cele ale reacției de referință. Se constată că, pentru același catalizator și aceeași temperatură, constanta de viteză prezintă, practic, același ordin

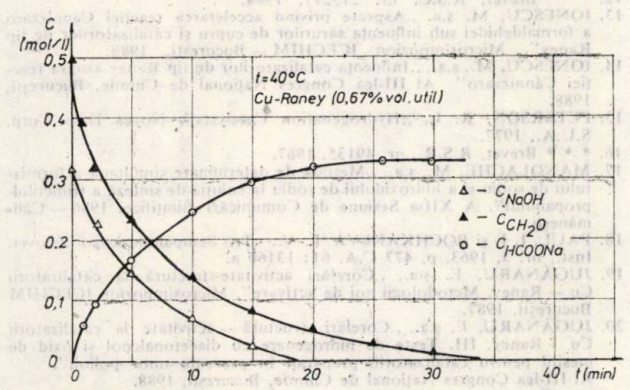


Fig. 2. Dependența concentrației reactanților și produșilor de timp.

Tabelul 1

VERIFICAREA CONSTANTEI DE VITEZĂ ÎN DOMENIUL CONCENTRAȚIILOR DE LUCRU, LA 40°C

Concentrația reactanților, mol/l		Constanta de viteză, $k \cdot 10^3$ min^{-1}		
NaOH	CH_2O	Reacție necatalizată	Cu-Raney 0,8—1,0 mm	Ni-Raney 0,2—0,3 mm
0,31	0,56	2,32	144	270
0,16	0,56	1,98	170	245
0,27	1,19	2,08	153	260

de mărime, la rapoarte molare diferite de formaldehidă; aceasta confirmă ipoteza avansată la început, a unei reacții pseudomonomoleculare.

Pentru a studia influența temperaturii asupra vitezei reacției Cannizzaro a CH_2O, s-au efectuat experimentări la 20, 40 și 50°C, în prezența Cu — Raney, comparativ cu experiențele de referință, fără catalizator. În figura 3, este prezentată grafic dependența de temperatură a constantelor de viteză, calculate conform relației lui Arrhenius $k = Ae^{-E/RT}$, pentru reacțiile catalizate, comparativ cu cele în absența catalizatorului. Astfel, s-au obținut ecuațiile ce prezintă evoluția constantei de viteză cu temperatura:

$$\ln k = 24{,}83 - \frac{19169{,}62}{RT} \qquad (10)$$

(pentru reacții necatalizate)

$$\ln k = 8{,}17 - \frac{6318{,}38}{RT} \qquad (11)$$

(pentru reacții catalizate)

S-au calculat, astfel, și parametrii de activare pentru reacțiile studiate (factorul preexponențial A și energia de activare E). Se observă o bună concordanță a valorii energiei de activare în cazul reacțiilor necatalizate de 80 kJ/mol, cu datele citate de literatură (93,40 kJ/mol [1], 85,27 kJ/mol [18], 81 ± 5 kJ/mol [10]). Cum era de așteptat, în cazul reacțiilor catalizate de Cu — Raney, valoarea energiei de activare este de circa 4 ori mai mică.

În continuare, s-a căutat să se găsească o dependență între constanta de viteză, granulația de catalizator și concentrația acestuia. În cazul Cu —

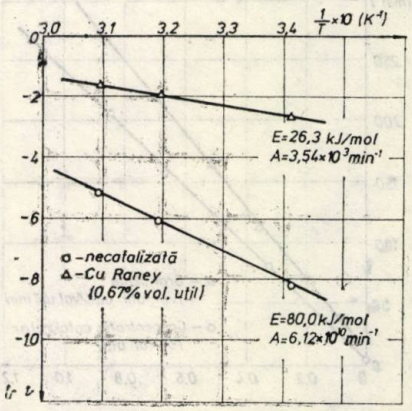


Fig. 3. Dependența constantei de viteză a reacției Cannizzaro de temperatură.

Raney, preparat conform [16], nu este activă întreaga particulă de catalizator, ci numai un strat de la suprafaţa sa [19, 20], pe o rază medie de 0,1 mm. Din acest motiv, granulaţia catalizatorului s-a exprimat ca volum util al particulelor de o anumită dimensiune, raportat la volumul util minim (pentru particule de catalizator cu diametru mediu de 0,2 mm, particulă practic activă în totalitate). Ca urmare, şi concentraţia de catalizator s-a exprimat ca procent de volum util. În figura 4, sînt reprezentate dependenţele liniare ale constantelor de viteză de granulaţia catalizatorului, respectiv de concentraţia acestuia.

În ceea ce priveşte mecanismul reacţiei Cannizzaro a formaldehidei cu catalizatori de tip Raney, se poate afirma că reacţia are loc pe o suprafaţă de catalizator preformată (analizele spectrale ale soluţiilor rezultate neindicînd prezenţa nici unuia dintre metalele aliajului, neobservîndu-se, de asemenea, degajări de hidrogen).

Dat fiind faptul că este vorba de o cataliză eterogenă, fenomenele de adsorbţie—desorbţie la suprafaţa catalizatorului joacă un rol deosebit. În concordanţă cu rezultatele cinetice experimentale privind reacţia Cannizzaro a formaldehidei catalizată de Cu, respectiv Ni — Raney, se propune următorul mecanism:

$$H_2C=O + OH^- \rightleftharpoons H_2C\begin{matrix}O^-\\OH\end{matrix} \xrightarrow{\text{Cu-Raney}} \rightleftharpoons \left(H_2C\begin{matrix}O^-\\OH\end{matrix}\right)\cdot Cu + CH_2O \xrightarrow[k_1]{} \quad (12)$$

$$HCOOH + (H_3C-O^-)\,Cu \xrightarrow[k_2]{} HCOO^- +$$

$$+ (H_3COH)Cu \xrightarrow[k_3]{} HCOO^- + CH_3OH + Cu$$

Iniţial, au loc, rapid, formarea şi adsorbţia formaldehidei hidroxilate pe suprafaţa catalizatorului. Acest complex intermediar favorizează atît apropierea moleculelor de reactanţi unele faţă de celelalte, cît şi menţinerea lor în configuraţii favorabile pentru reacţie. Interacţiunea puternică a catalizatorilor de tip Raney cu complexul activat este indicată şi de scăderea energiei de activare a reacţiei catalizate, comparativ cu cea de referinţă, aşa cum s-a prezentat

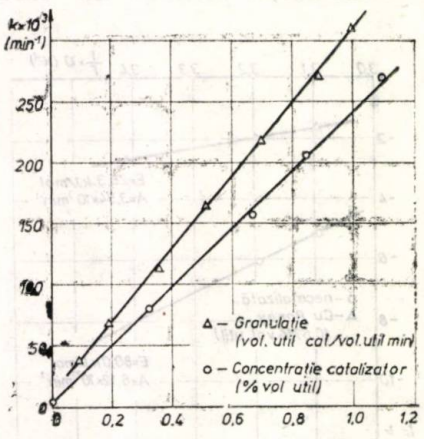


Fig. 4. Dependenţa constantei de viteză de granulaţia şi concentraţia catalizatorilor Cu-Raney, 40°C.

în figura 3. Un alt indiciu este dat şi de valoarea mare a factorului preexponenţial (A) în cazul reacţiei necatalizate (indicînd o probabilitate crescută de transformare a complexului activat în reactanţi, şi nu în produşi), faţă de o valoare mai mică, în cazul reacţiilor catalizate. Se poate presupune aceeaşi structură pentru complexul intermediar (4), în care, însă, Cu, respectiv Ni să se afle în vîrful piramidei, în locul Na. Etapa determinantă de viteză, k_1 implică un transfer de hidrogen de la complexul intermediar la formaldehida liberă. Etapa următoare o constituie formarea rapidă a produşilor de reacţie, ca, în final, să aibă loc desorbţia acestora de pe suprafaţa catalizatorului. Ultima etapă se desfăşoară practic cu o constantă de viteză comparabilă cu prima. Aceasta se evidenţiază prin alura curbei de apariţie a formiatului de sodiu (fig. 2).

Concluzii

S-au prezentat datele experimentale referitoare la realizarea reacţiei Cannizzaro a formaldehidei în prezenţa catalizatorilor de tip Raney, (Cu — Raney, 0,67% vol. util) care au indicat că aceasta poate decurge cu o constantă de viteză mai mare cu două ordine de mărime, comparativ cu reacţia necatalizată, cinetica formală de ordinul I fiind bine descrisă de o ecuaţie de tip:

$$\ln k = 8{,}17 - \frac{6318{,}38}{RT}$$

Utilizarea acestei reacţii prezintă interes tehnologic în procesele în care este necesară îndepărtarea excesului de formaldehidă, concurînd sau fiind chiar mai simplă decît procedeele oxidative sau cele de rectificare sub presiune.

Bibliografie

1. OGORODNIKOV, S. K., „Formaldehyd", Himia, Moscova, 1984.
2. GEISSMAN, T. A., „Organic Reactions", J. Wiley, New York, II, 1947.
3. PFEIL, E., Chem. Ber., **84**, nr. 2, 1951, p. 229.
4. FRANZEN, V. şi KRAUCH, H., Chem. Ztg. **79**, nr. 13, 1955, p. 432.
5. LACHOWICZ, D. R., GRITTER, J., J. Org. Chem., **28**, nr. 1, 1963, p. 106.
6. KHAIBULLINA, R. A., ş.a., Uzbeks. Khim. Zh., **10**, nr. 4, 1966, p. 54. CA 66: 10399 q.
7. KHAIBULLINA, R. A. ş.a., Uzbeksk. Khim. Zh., **11**, nr. 1, 1967, p. 65. C.A. 67: 63485 r.
8. KHAIBULLINA, R. A. ş.a., Uzbeksk. Khim. Zh., **11**, nr. 5, 1967, p. 55. C.A. **68**: 104862 c.
9. KOMORA, L., şi MACHO, V., Chem. Prm., **34/59**, nr. 5, 1984, p. 244.
10. MACHO, V. şi KOMORA, L., Chem. Prm., **30/55**, nr. 10, 1980, p. 522.
11. PFEIL, E. şi SCHROTH, G., Chem. Ber. **85**, nr. 4, 1952, p. 293.
12. * * * Brevet, R.S.C. nr. 215217, 1984.
13. IONESCU, M. ş.a. „Aspecte privind accelerarea reacţiei Cannizzaro a formaldehidei sub influenţa sărurilor de cupru şi catalizatorilor de tip Raney". Microsimpozion ICECHIM — Bucureşti, 1988.
14. IONESCU, M., ş.a., „Influenţa catalizatorilor de tip Raney asupra reacţiei Cannizzaro" Al III-lea Congres Naţional de Chimie, Bucureşti, 1988.
15. PETERSON, R. I., „Hydrogenation Catalysts", Noyes Data Corp. S.U.A., 1977.
16. * * * Brevet, R.S.R., nr. 49135, 1967.
17. MANOLACHE, M., ş.a., „Metodă de determinare simultană a formiatului de sodiu şi a hidroxidului de sodiu în soluţia de sinteză a trimetilolpropanului". A XII-a Sesiune de Comunicări ştiinţifice, 1986 — Călimăneşti.
18. PAUL, I. I. şi BOCHKAREVA, I. V., Tr. Sempalatinskogo Zoovet. Inst., nr. 3, 1963, p. 477 C.A. 61: 13160 a.
19. JUGĂNARU, E. ş.a., „Corelări activitate-structură la catalizatorii Cu — Raney. Metodologii noi de activare", Microsimpozion ICECHIM Bucureşti, 1987.
20. JUGĂNARU, E. ş.a., „Corelări structură — activitate la catalizatorii Cu — Raney. III. Teste de hidrogenare cu diacetonalcool şi oxid de mesitil pentru catalizatorii, preparaţi în prezenţa unor polioli". Al III-lea Congres Naţional de Chimie, Bucureşti, 1988.

Intrat în redacţie: 8.X.1988

GRIGORE POP
ADRIAN SARĂU
ECATERINA POP
PAVEL TOMI
DOINA IVĂNESCU
RODICA GANEA

Corelaţii activitate catalitică—aciditate, la zeoliţii de tip pentasil, în reacţia de conversie a metanolului la hidrocarburi

C.Z.: 66.097.3:661.183.12

Se descrie o metodă cromatografică de determinare a curbelor de termodesorbţie a amoniacului şi rezultatele obţinute la caracterizarea unor zeoliţi de tip pentasil, obţinuţi în condiţii diferite de sinteză şi modificaţi chimic cu acid fosforic, sau prin schimb ionic cu Na^+, Ba^{+2}, Mn^{+2}. Datele de aciditate se coreleaza cu activitatea catalitică, în reacţia de conversie a metanolului la hidrocarburi. La zeoliţii obţinuţi în condiţii diferite de sinteză, se pot stabili dependenţe evidente între caracteristicile de aciditate şi activitatea catalitică. Între proprietăţile catalitice ale zeoliţilor modificaţi chimic şi numărul şi tăria centrilor acizi, corelaţiile sînt mai complexe şi mai dificil de interpretat.

The paper describes a chromatographic method for the determination of the ammonia thermal desorption curves and the results obtained from the determination of the pentasil zeolities obtained under different synthesis conditions and chemically modified with phosphoric acid, or by ionic exchange with Na^+, Ba^{2+}, Mn^{2+}. The acidity parameters are correlated with the catalytic activity in the conversion reaction of the methanol to hydrocarbons. For the zeolites obtained under different synthesis conditions, there is a clear dependence between the acidity characteristics and the catalytic activity. The correlations between the catalytic activity of the chemically modified zeolites and the number and strength of the acid centers are more complex and difficult to be interpreted.

Описан хроматографический метод определения кривых термодесорбции аммиака и результаты, полученные при установлении характеристик ряда цеолитов типа пентасила, полученных в различных условиях синтеза и химически модифицированных при помощи фосфорной кислоты или ионообмена с Na^+, Ba^{2+}, Mo^{2+}. Данные по кислотности коррелируются с каталитической активностью в реакции конверсии метанола в углеводороды. Для цеолитов, полученных в различных условиях синтеза можно установить явные зависимости между характеристиками кислотности и каталитической активностью. Корреляции каталитических свойств химически модифицированных цеолитов с количеством и силой кислотных центров являются более сложными и труднее интерпретируемыми.

Activitatea catalitică specifică a zeoliţilor de tip pentasil este atribuită, în general, combinării a două proprietăţi: aciditatea şi structura lor poroasă unică. Structura poroasă, respectiv forma şi dimensiunile canalelor zeolitului determină „selectivitatea de formă", care, în multe cazuri, a putut explica mulţumitor comportarea lor în procese chimice din numeroase clase de reacţii, cum sînt conversia alcoolilor la hidrocarburi, alchilarea amoniacului la amine, reacţii de transformare a hidrocarburilor.

Au fost făcute numeroase încercări pentru corelarea parametrilor care caracterizează aciditatea zeolitului ZSM-5, şi anume, tăria centrilor acizi, concentraţia şi localizarea lor în reţeaua cristalină, respectiv în pori, sau pe suprafaţa exterioară [1], fără a se putea ajunge la concluzii cu aplicabilitate generală.

Numeroasele metode elaborate pentru determinarea acidităţii solidelor, duc la rezultate care adesea nu pot fi comparate şi fac dificilă interpretarea rezultatelor obţinute de autori diferiţi.

Dintre aceste metode, în ultimii ani, s-a impus termodesorbţia programată (TPD) a aminelor [2] deoarece din curbele de termodesorbţie se poate deduce repartiţia tăriei centrilor acizi şi numărul tipurilor de centri acizi existenţi. Prin aplicarea de metode de detecţie corespunzătoare, cromatografice [3], termogravimetrice [4], spectrele [5], măsurătorile devin cantitative pentru fiecare tip de centru acid. Utilizarea amoniacului şi a aminelor cu volum molecular diferit permite diferenţierea centrilor acizi de pe suprafaţa exterioară de cei din pori. Trebuie specificat însă faptul că determinările cantitative, în cazul zeoliţilor, corespund valorilor teoretice calculate din numărul de atomi de Al din celula unitară numai dacă baza utilizată se alege în mod corespunzător. De asemenea, poziţia picurilor pe curba de termodesorbţie depinde de condiţiile de lucru selectate.

Dr. ing. GRIGORE POP, ing. ADRIAN SARĂU, dr. ing. ECATERINA POP, dr. chim. PAVEL TOMI, ing. DOINA IVĂNESCU şi ing. RODICA GANEA, ICECHIM — Bucureşti. Institutul de Energetică Chimică şi Biochimică.

În această lucrare, se descrie o metodă cromatografică de determinare a curbelor de termodesorbție programată a NH_3, condițiile de lucru în care se obțin date reproductibile și picuri bine separate și aplicarea acestei metode la studiul unor zeoliți de tip pentasil, obținuți în condiții diferite de sinteză și modificați chimic.

Caracteristicile acide ale zeoliților studiați se corelează cu proprietățile lor catalitice în reacția de conversie a metanolului la hidrocarburi.

I. Partea experimentală

Schema instalației experimentale este prezentată în figura 1. Este un aparat de tip REACROM-102, model 1983, fabricat de IAUC-București. Instalația a fost echipată cu un microreactor, confecționat din oțel inox cu $\varnothing$ 6×1, cu geometrie în U, prevăzut cu un sistem de racordare etanș la presiune. Microreactorul a fost astfel organizat, încît s-a creat o zonă de preîncălzire pe ramura descendentă a sa. Microreactorul a fost legat în serie cu cromatograful de gaze; la ieșirea din ramura de măsură a detectorului *TC*, s-a efectuat titrarea amoniacului desorbit de pe zeolit. Într-o soluție de HCl 0,5N, a fost efectuată captarea amoniacului, care apoi a fost titrat cu NaOH soluție 0,1N, în prezență de fenolftaleină.

1. *Condiții de lucru*

a Separarea cromatografică

Amoniacul a fost evidențiat în următoarele condiții de lucru:

— coloană: lungime 3 m, $\varnothing$ interior = 2 mm, țeavă inox;

umplutura coloanei: Chromosorb 103, 80—100 mesh;

— temperatura coloanei; 70°C izoterm;

— temperatura evaporatorului: 90°C;

— debit de hidrogen prin coloană: 40—90 ml/min;

— presiunea în capul coloanei: 1,20 atm;

— curentul în punte: 180 mA;

— înregistrator ENDIM: 2,5 mV, întreaga scală;

— viteza hîrtiei înregistratoare: 2,4 mm/min.

b. Condiții de termodesorbție

Microreactorul este cuplat la traseele metalice ale cromatografului prin reducții din oțel inox:

— volumul de zeolit: 0,1—0,3 ml;

— granulația zeolitului: 0,10—0,315 mm;

— zona de preîncălzire: (jumătate din microreactor) umplută cu bile de sticlă cu granulație de 0,1—0,2 mm;

— stratul de inert și cel de zeolit au fost fixate în microreactor cu ajutorul unor dopuri din fibră de carbon;

— temperatura microreactorului: de la 80 la 530°C programat cu diverse rații de programare; precizia de menținere a temperaturii ± 1° C la 450°C;

— termorezistența pentru controlul temperaturii termostatului de aer și termocuplul (fier/constantan) pentru înregistrarea temperaturii microreactorului au fost fixate în imediata vecinătate a porțiunii din microreactor în care se află stratul de zeolit.

c. Modul de lucru

Zeolitul este mojarat și apoi trecut pe sită în domeniul de granulație 0,10—0,315 mm. Se măsoară volumul de zeolit cu ajutorul unei pipete gradate în unități de 0,1 ml, apoi, după cîntărire, zeolitul este transferat în microreactor și fixat cu dopuri din fibră carbon. Microreactorul este apoi fixat în termostat și cuplat la linia de alimentare cu amoniac. Temperatura microreactorului se fixează la 530°C, menținîndu-se zeolitul la această temperatură timp de 2 h în curent de amoniac. Se răcește

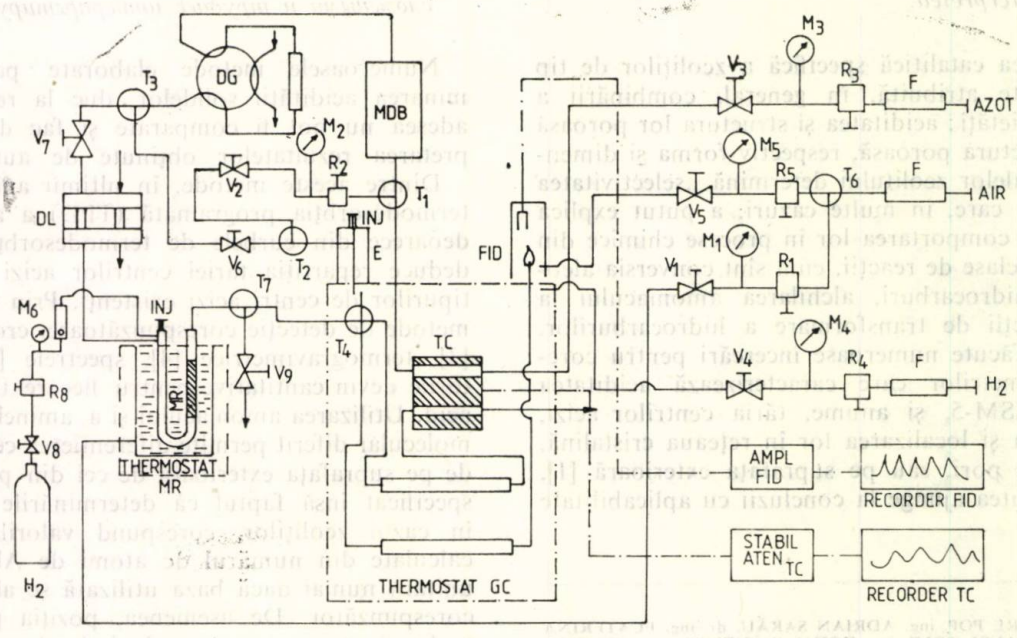


Fig. 1. Schema instalației experimentale.

apoi microreactorul, se decuplează linia de amoniac, recuplîndu-se microreactorul la coloana cromatografică, cu care va forma un tandem. Se fixează programul de temperatură cu rația de încălzire dorită (aparatul permite rații de 1°C/min., pînă la 10°C/min.). În acest moment, se poate începe termodesorbția amoniacului de pe zeolit.

Curbele TPD prezintă aluri diferite, în funcție de rata de încălzire cu care se lucrează. Efectuîndu-se termodesorbție de amoniac de pe același zeolit, dar în condiții diferite de temperatură (rația de încălzire) se obțin curbele din figura 2.

Pentru o rație de încălzire de 10°C/min., se observă apariția a două picuri, primul la o temperatură joasă (variind de la 100°C pînă la aproximativ 125°C), atribuit centrilor de tărie slabă, iar cel de-al doilea, la temperaturi mai ridicate.

Scăzînd rația de încălzire la 5°C/min., se observă o tendință de despicare a picului care a eluat la temperaturi mai ridicate, tendința de separare în două picuri accentuîndu-se pentru o rație de încălzire de 2°C/min. Separarea celor două picuri va fi completă, dacă în momentul în care temperatura ajunge să caracterizeze vîrful primului pic din cei doi care manifestă tendință de separare se trece pe un program izoterm de încălzire. Astfel, s-a reușit să se individualizeze picurile ce caracterizează centri acizi slabi, medii și tari.

Separarea picurilor ce caracterizează centri acizi medii și tari este în acord cu relația care dă distanța a două picuri adiacente pe axa temperaturilor, formulată de S m u t e k și colaboratori [6]:

$$(T_e - T_m) + (T'_m - T'_e) \leq T'_m - T_m$$

unde T_m și T'_m sînt temperaturile maxime de desorbție pentru primul și respectiv al doilea pic, iar T_e și T'_e sînt temperaturile la $1/e = 37\%$ din temperaturile maxime de desorbție ale primului, respectiv, celui de-al doilea pic.

Separarea picurilor de amoniac care eluează de pe centri de tărie medie și înaltă ai zeolitului a permis evaluarea atît a numărului de centri, cît și a cantităților de amoniac aferente lor. Aceasta s-a făcut prin titrări succesive pentru cele două picuri

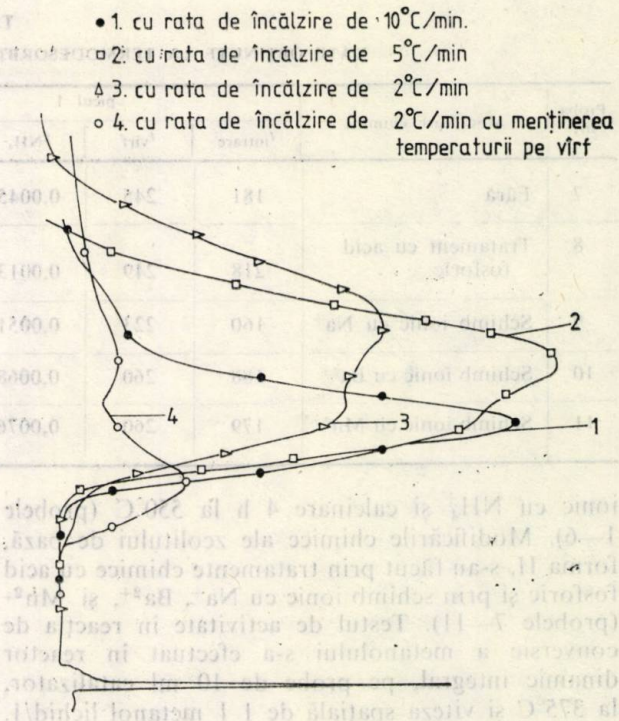


Fig. 2. Curbele TPD pentru același zeolit, obținute cu rații diferite de temperatură.

menționate absorbind selectiv amoniacul rezultat de pe cele două tipuri de centri în soluții de HCl 0,5N, care, ulterior, au fost titrate cu NaOH 0,1N în prezență de indicator fenolftaleină.

Aciditățile găsite sînt prezentate în tabelele 1 și 2, unde sînt prezentate și aciditățile totale, ca sumă a acidităților parțiale.

Zeoliții cu structura ZSM-5, raport Si/Al apropiat de 70 și grad de cristalinitate de cel puțin 95% au fost sintetizați după metoda descrisă în [7], utilizînd ca agenți de cristalizare bromura de tetra-*n*-propilamoniu, di-*n*-propilamina, hexandiamina, etanolul, *n*-butanolul și, pentru comparație, zeolitul ZSM—5, obținut fără agent organic de cristalizare. Acești zeoliți au fost transformați în forma H prin schimb

Tabelul 1

DATE OBȚINUTE LA TERMODESORBȚIA PROGRAMATĂ A NH_3 PE ZEOLIȚI 1—6

Proba nr.	Agent de cristalizare	picul 1				picul 2				Aciditate totală × 10^{20}
		$t_{intrare}$	$t_{vîrf}$	g_{NH_3}	$n_A \times 10^{20}$	$t_{intrare}$	$t_{vîrf}$	g_{NH_3}	$n_A \times 10^{20}$	
1	Fără	179	229	0,0050	1,790	240	282	0,0071	2,520	4,310
2	Bromura de tetra-*n*-propilamoniu	182	260	0,0074	2,653	277	288	0,0034	1,204	3,857
3	Di-*n*-propilamină	198	274	0,0024	0,871	289	304	0,0010	0,354	1,225
4	Hexandiamină	212	272	0,0043	1,548	288	300	0,0027	0,960	2,508
5	Etanol	181	245	0,0045	1,622	256	288	0,0044	1,576	3,198
6	*n*-Butanol	202	260	0,0067	2,384	275	295	0,0045	1,622	4,006

Tabelul 2

DATE OBȚINUTE LA TERMODESORBȚIA PROGRAMATĂ A NH_3 PE PROBELE 7—11

Proba nr.	Modificare chimică	picul 1				picul 2				Aciditate totală $\times 10^{20}$
		$t_{intrare}$	t_{virf}	g_{NH_3}	$n_A \times 10^{20}$	$t_{intrare}$	t_{virf}	g_{NH_3}	$n_A \times 10^{20}$	
7	Fără	181	245	0,0045	1,622	256	288	0,0044	1,576	3,198
8	Tratament cu acid fosforic	218	249	0,0013	0,481	252	290	0,0017	0,6214	1,101
9	Schimb ionic cu Na^+	160	223	0,0051	1,828	237	278	0,0098	3,496	5,324
10	Schimb ionic cu Ba^{2+}	188	260	0,0068	2,409	276	285	0,0036	1,279	3,688
11	Schimb ionic cu Mn^{2+}	179	260	0,0076	2,710	272	298	0,0034	1,204	3,914

ionic cu NH_4^+ și calcinare 4 h la 550°C (probele 1—6). Modificările chimice ale zeolitului de bază, forma H, s-au făcut prin tratamente chimice cu acid fosforic și prin schimb ionic cu Na^+, Ba^{2+}, și Mn^{2+} (probele 7—11). Testul de activitate în reacția de conversie a metanolului s-a efectuat în reactor dinamic integral, pe probe de 10 ml catalizator, la 375°C și viteza spațială de 1 l metanol lichid/l. catalizator. h.

II. Rezultate și discuții

Curbele de termodesorbție programată pentru probele de zeoliți 1—6 sînt prezentate în figura 3, iar sinteza datelor de aciditate, în tabelul 1.

Numărul total de centri acizi ai acestor zeoliți este apropiat, cu excepția probei 3, și în mai mică măsură, a probei 4, la care acest număr este, evident, mai mic. Curbele de termodesorbție programată a amoniacului sînt însă bine individualizate, atît prin poziția picurilor, cît și prin mărimea lor.

Conversia inițială globală a metanolului, prezentată în figura 4, care exprimă activitatea catalizatorului, se micșorează în ordinea $1 > 6 > 2 > 5 = 4 = 3$ deci similar cu numărul total de centri acizi, care scade în ordinea $1 > 6 > 2 > 5 > 4 > 3$. Numărul mai mic de centri acizi la ultimii zeoliți pare a fi compensat de creșterea tăriei acestora, proba 3 avînd picurile de desorbție la temperaturile maxime de 304 și 274°C, urmată de proba 4 cu temperaturi de desorbție la 300 și 272°C (tabelul 1).

La timpi mai mari de reacție, ca urmare a blocării diferite cu cocs a centrilor acizi ai zeoliților, corelațiile se complică. Stabilitate bună în timp prezintă probele 2, 4 și 3, în timp ce probele 5, 6 și 1 se cocsează rapid, după 3—5 h de reacție conversia globală a metanolului scăzînd cu peste 10%.

Conform datelor publicate de literatură, selectivitatea zeoliților în produsele de reacție este, de asemenea, dependentă de proprietățile acide ale zeoliților. Din numeroasele studii efectuate în domeniul transformării hidrocarburilor pe catalizatori acizi, se cunoaște că reacțiile de disproporționare a olefinelor cu formare de parafine sînt catalizate de centri acizi puternici. Rezultă că raportul olefine/parafine din produsele de reacție trebuie să fie dependent de numărul și tăria centrilor acizi ai zeolitului. O astfel de dependență a fost evidențiată, recent, de B o r a d e și colaboratori [8] la cracarea *n*-parafinelor pe zeoliți ZSM-5 cu raport Si/Al diferit.

Variația în timp a raportului olefine/parafine în reacția de conversie a metanolului pe zeoliții 1—6 este prezentată în figura 7. Pe zeoliții 2,3 și 4, cu stabilitate bună în timp, acest raport este aproximativ constant și crește în ordinea $3 < 4 < 2$, în paralel cu micșorarea temperaturii la care apar picurile caracteristice centrilor acizi tari, și anume, 304, 300 și respectiv, 288°C. La probele 1, 5 și 6, cu stabilitate redusă, nu apare această corelație, dar raportul olefine/parafine crește mult cu timpul de reacție, evident, ca urmare a otrăvirii treptate a centrilor acizi.

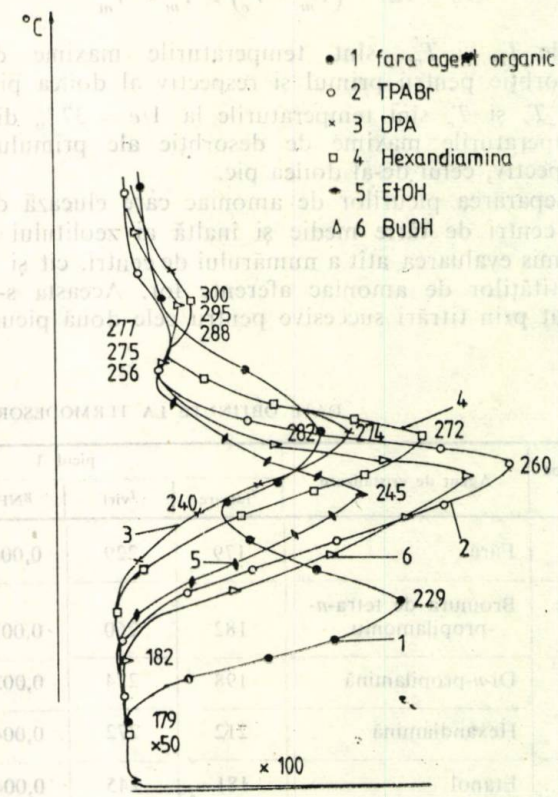


Fig. 3. Curbele de termodesorbție programată a amoniacului pentru zeoliți de tip pentasil, obținuți în condiții diferite de sinteză (probele *1—6*).

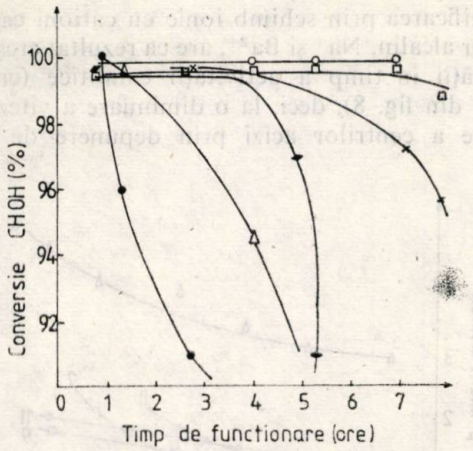


Fig. 4. Activitatea catalitică globală a zeoliților de tip pentasil obținuți în condiții diferite de sinteză în reacția de conversie a metanolului (probele *1—6*, tabelul 1).

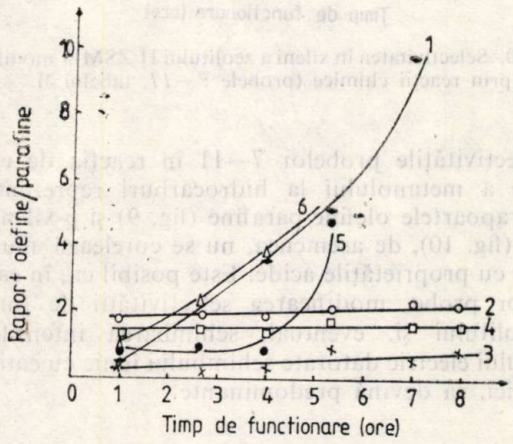


Fig. 5. Selectivitatea în olefine și parafine a zeoliților de tip pentasil obținuți în condiții diferite de sinteză (probele *1—6* tabelul 1).

Se știe, de asemenea, că viteza de difuziune a *p*-xilenului în porii cu dimensiuni medii ai zeolitului ZSM—5 este de aproape 1 000 de ori mai mare decît a *m*-xilenului [9]. Rezultă că, în reacțiile în care se formează xileni, cum sînt conversia metanolului la hidrocarburi sau alchilarea toluenului cu metanol, inițial, se formează *p*-xilenul, care, în continuare, pe centri acizi puternici ai zeolitului, izomerizează la *m*-xilen [10]. Raportul *p*-xilen/*m*-xilen în produsele de reacție trebuie să depindă de caracteristicile de aciditate ale zeolitului. O asemenea corelație a fost pusă în evidență de B e z o n h a n o v a și colaboratori [11] pe probe de zeolit ZSM—5, cu raport Si/Al diferit.

Pentru zeoliții 1—6 studiați, variația în timp a raportului *p-xilen*/*m*-xilen este prezentată în figura 6. În această reprezentare, corelația cu aciditatea zeoliților nu este atît de evidentă ca în reacțiile de formare a parafinelor, fie datorită faptului că selectivitatea de formă a probelor de zeoliți studiate devine predominantă, fie datorită faptului că mecanismul de formare a *m*-xilenului este diferit de cel presupus și, cel puțin parțial, are loc și reacția de alchilare directă în poziția meta a toluenului. Or, după cum este cunoscut, reacțiile de alchilare a hidrocarburilor aromatice au loc pe centri acizi slabi [12].

În figura 7, sînt prezentate curbele de termodesorbție programată a NH_3 pentru probele 7—11, obținute prin modificări chimice ale zeolitului H—ZSM—5, iar, în tabelul 2, sînt rezumate caracteristicile de aciditate ale acestor probe. Analiza acestor date arată că tratamentul chimic al zeolitului de bază cu acid fosforic duce, cum este cunoscut și din literatură [13], la micșorarea numărului total de centri acizi și în cazul studiat în această lucrare, fără deplasări importante ale picurilor pe curba de termodesorbție. Aceasta corespunde unui tratament moderat cu acid fosforic, respectiv curbelor P_1 și P_2 din lucrare [12]. Modificarea formei H a zeolitului ZSM-5 prin schimb ionic cu Na^+ duce aproape la dublarea numărului de centri acizi, în paralel cu

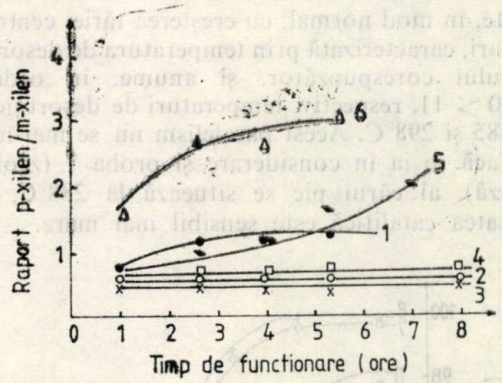


Fig. 6. Selectivitatea în xileni a zeoliților de tip pentasil obținuți în condiții diferite de sinteză (probele *1—6*, tabelul 1).

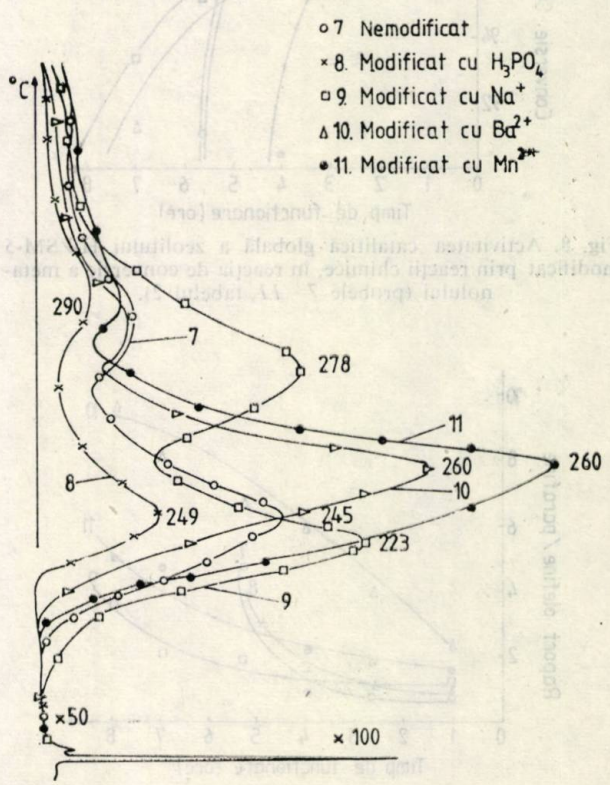


Fig. 7. Curbele de termodesorbție programată a NH_3 pentru zeolitul H-ZSM-5, modificat prin reacții chimice (probele *7—11*).

importante deplasări spre temperaturi mici ale picurilor de pe curba TPD a amoniacului. Modificările prin schimb ionic cu cationii bivalenți Ba^{2+} și Mn^{2+} determină o creștere moderată a numărului total de centri acizi. Dacă se analizează pozițiile picurilor pe curbele TPD, se constată o creștere a tăriei centrilor acizi slabi în ambele cazuri și o scădere a tăriei centrilor acizi puternici la modificarea cu Ba^{2+}, respectiv, o creștere la modificarea cu Mn^{2+}.

La probele 7—11, activitatea catalitică exprimată prin conversia globală a metanolului, prezentată în figura 8, nu se corelează univoc cu proprietățile acide ale zeoliților. Astfel, modificarea cu acid fosforic nu a schimbat vizibil activitatea zeolitului de bază. Activitatea inițială a probelor modificate prin schimb ionic, în mod surprinzător, scade cu creșterea numărului total de centri acizi, dar se mărește, în mod normal, cu creșterea tăriei centrilor acizi tari, caracterizată prin temperatura de desorbție a picului corespunzător, și anume, în ordinea $9 > 10 > 11$, respectiv, temperaturi de desorbție de 278, 285 și 298°C. Acest paralelism nu se mai menține dacă se ia în considerare și proba 7 (zeolitul de bază), al cărui pic se situează la 288°C, dar activitatea catalitică este sensibil mai mare.

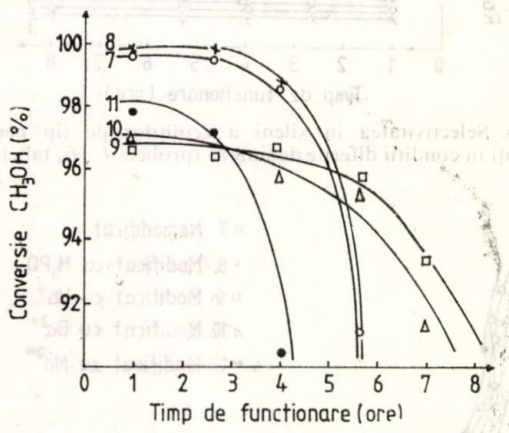


Fig. 8. Activitatea catalitică globală a zeolitului H-ZSM-5 modificat prin reacții chimice, în reacția de conversie a metanolului (probele *7—11*, tabelul 2).

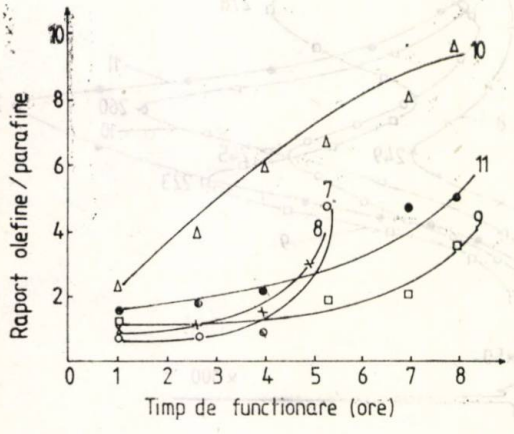


Fig. 9. Selectivitatea în olefine și parafine a zeolitului H-ZSM-5, modificat prin reacții chimice (probele *7—11*, tabelul 2).

Modificarea prin schimb ionic cu cationi care au caracter alcalin, Na^{+} și Ba^{2+}, are ca rezultat creșterea stabilității în timp a activității catalitice (curbele *9* și *10* din fig. 8), deci, la o diminuare a vitezei de otrăvire a centrilor acizi prin depunere de cocs.

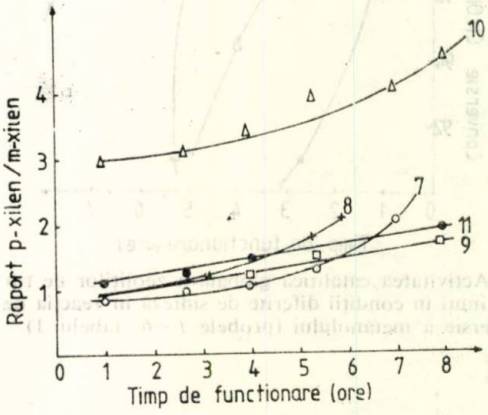


Fig. 10. Selectivitatea în xileni a zeolitului H-ZSM-5 modificat prin reacții chimice (probele *7—11*, tabelul 2).

Selectivitățile probelor 7—11 în reacția de conversie a metanolului la hidrocarburi reprezentate prin rapoartele olefine/parafine (fig. 9) și *p*-xilen/*m*-xilen (fig. 10), de asemenea, nu se corelează mulțumitor cu proprietățile acide. Este posibil ca, în cazul acestor probe, modificarea selectivității de formă a zeolitului și, eventual, schimbarea intensității cîmpului electric datorate schimbului ionic cu cationi metalici, să devină predominante.

III. Concluzii

În seria zeoliților pentasil, sintetizați în condiții diferite de cristalizare, se obțin spectre de termodesorbție programată a amoniacului diferențiate, care pot fi corelate cu proprietățile catalitice ale probelor.

Corelațiile sînt mai puțin evidente la probele de zeolit H-ZSM-5 schimbate ionic cu cationi metalici, unde modificarea selectivității de formă pare să devină predominantă.

Bibliografie

1. VEDRINE, J. C., AUROUX, A. și CONDURIER, G., ACS Symp. Ser. 248, 1984, p. 253.
2. CVETANOVIC, R. J. și AMENOMIYA, Y., Adv. Catal., 17, 1967, p. 103.
3. CHANDAWAR, K. H., KULKARNI, S. B. și RATNASAMY, P., Appl. Cat. nr. 4, 1982, p. 287.
4. MORISHIGE, K., KITTAKA, S., MORIYASU, T. și MORIMOTO, T., J. Chem. Soc., Faraday Trans., I, nr. 76, 1980, p. 738.
5. LATZEL J. și KAES G., React. Kin. Catal. Lett., nr. 9, 1978, p. 183.
6. SMUTEK, M., ČERNY, S. și BUZEK, F., Advances in Catalysis, nr. 24, 1975, p. 343.
7. POP, G., MUSCA, G., POP, E., HERGHELEGIU, D., PETRE, C., OLARU, I., BALERCA, R., NICOLESCU, G. și VOICU, G., Brevet R.S.R. nr. 87685, 1985.
8. BORADE, R. B., HEDGE, S. G., KULKARNI, S. B. și RATNASAMY, P., Applied Cat., 13, 1984, p. 27.
9. JACOBS, P. A. și MARTENS, J. A., Proc. 7-th Int. Zeolities Conf., Tokyo, 1986, p. 25.
10. BORADE, R. B., HALGERI, A. B. și RAO P., Proc. 7-th Int. Zeolites Conf., Tokyo, 1986, p. 851.
11. BEZONHANOVA, A. V., DIMITROV, C., NENOVA, V., SPASSOV, B. și LECHERT, H., Applied Cat., nr. 21, 1986, p. 149.
12. HALGERI, A. B., React. Kin. Cat. Lett., 9, nr. 4, 1978, p. 356.
13. LERCHER J. A. și RUMPLMAYR G., Applied Cat., nr. 25, 1986, p. 215.

MARIA CURTUI
IONEL HAIDUC

Extracția toriului și a pămînturilor rare cu acizi dialchilditiofosforici

C.Z.: 66.061.3:546.841

S-au studiat condițiile de separare a toriului (IV) din soluție apoasă, în prezența pămînturilor rare trivalente, prin extracție cu acid di(2-etilhexil)ditiofosforic. S-au calculat raportul de distribuție (D), gradul de extracție (E%) și factorul de separare (S) pentru sistemele binare Th—La, Th—Ce, Th—Pr și Th—Sm.

The separation conditions of the thorium (IV) from aqueons solution in the presence of trivalent rare earths, by extraction with di(2-ethylhexyl)-dithiophosphoric acid were investigated. The distribution ratio (D), the extraction efficiency (E%) and the separation factor (S) were calculated for the Th-La, Th-Ce, Th-Pr and Th-Sm binary systems.

Изучены условия выделения тория (IV) из водного раствора, в присутствии трёхвалентных редкоземельных металлов, путем извлечения ди (2-этилгексил)дитиофосфорной кислотой. Рассчитаны отношение распределения (D), степень извлечения (E%) и фактор разделения (S) для бинарных систем Th-La, Th-Ce, Th-Pr и Th-Sm.

Rezultatele studiului întreprins în vederea elucidării mecanismului de extracție a uraniului (VI), toriului (IV) și pămînturilor rare trivalente cu acizi dialchilditiofosforici, $(RO)_2P(S)SH$, au sugerat posibilitatea separării acestor metale din soluții apoase.

Studiile anterioare [1—11] au arătat că acizii dialchilditiofosforici sînt buni extractanți pentru uraniu (VI). La un *p*H mai mare decît 2, acizii cu lanț alchilic lung permit extracția uraniului din soluții diluate și concentrate. În condițiile utilizării unui solvent polar, cu oxigen în moleculă, se realizează un grad de extracție ($E\%$) de 99% [11]. Rezultate similare se obțin la valori mai scăzute ale *p*H-ului, dacă se utilizează un amestec de acid dialchilditiofosforic și un extractant neutru, într-un solvent nepolar. Prezența tributilfosfatului (TBP), trifenilfosfinoxidului (TPPO) și trioctilfosfinoxidului (TOPO) alături de acizii dialchilditiofosforici produce un efect sinergic asupra extracției uraniului.

Toriul(IV) poate fi, de asemenea, extras din soluții apoase, la un *p*H mai mare decît 2, cu acizi dialchilditiofosforici cu lanț alchilic lung, cu un grad de extracție de 99%. La valori mai mici ale *p*H-lui, se obține un grad de extracție ridicat, dacă se utilizează un amestec de acid dialchilditiofosforic și trioctilfosfinoxid. Deci, condițiile de extracție pentru uraniu (VI) și toriu (IV) sînt foarte asemănătoare.

Extracția pămînturilor rare trivalente cu acizi dialchilditiofosforici este mult mai redusă. În condițiile utilizării acidului di(2-etilhexil) ditiofosforic pentru La (III) și Ce(III), s-a obținut un grad de extracție de 40%, iar pentru Pr(III) și Sm(III), de 67%. Pămînturile rare trivalente se extrag mai bine cu amestec de acid dialchilditiofosforic și trioctilfosfinoxid în benzen, dar numai la un *p*H mai mare decît 3, obținîndu-se un grad de extracție de 99%.

Datele succint prezentate sugerează posibilitatea separării uraniului (VI) și toriului(IV) de pămînturile rare trivalente cu acizi dialchilditiofosforici în condiții de extracție bine stabilite.

Această lucrare are drept scop studierea condițiilor de separare a toriului(IV) în prezența pămînturilor rare trivalente cu acid di(2-etilhexil) ditiofosforic în benzen. S-a ales ca extractant acest acid, deoarece, datorită solubilității foarte scăzute în apă, prezintă avantaje față de alți acizi dialchilditiofosforici. S-au determinat: raportul de distribuție (D), gradul de extracție ($E\%$) și factorul de separare (S) pentru sistemele de extracție Th—La, Th—Ce, Th—Pr și Th—Sm.

Partea experimentală

Reactivi și aparatură

Reactivii utilizați au fost de puritate p.a. Acidul di(2-etilhexil)ditiofosforic a fost sintetizat prin reacția dintre pentasulfura de fosfor și alcoolul 2-etilhexilic [12]. Din acidul proaspăt preparat, s-au obținut soluții de concentrații dorite prin diluări succesive. Soluția de azotat de toriu (0,1 M) a fost standardizată gravimetric, iar soluțiile pămînturilor rare (0,05 M), prin titrare cu etilendiamintetraacetat disodic [13].

Concentrația ionilor de hidrogen în faza apoasă s-a măsurat cu un *p*H-metru ORION model 611.

Dr. chim. MARIA CURTUI și prof. dr. chim. IONEL HAIDUC, Universitatea din Cluj-Napoca. Facultatea de Tehnologie Chimică.

Pentru determinarea colorimetrică a metalelor, s-a utilizat un spectrofotometru Spekol-Carl Zeiss Jena (R.D.G.).

Determinarea raportului de distribuţie

Pentru extracţia toriului (IV) şi pămînturilor rare trivalente, s-au utilizat volume egale de fază apoasă şi organică (10 ml). Încercările preliminare au arătat că un timp de agitare de 3—4 min. este suficient pentru atingerea echilibrului de repartiţie la temperatura camerei.

Concentraţia metalului în faza apoasă şi organică s-a determinat spectrofotometric, folosind ca reactivi de culoare Toron pentru toriu (IV) [14] şi Arsenazo I pentru pămînturile rare [15]. Datele obţinute au permis calculul raportului de distribuţie (D) pentru metalele menţionate.

Extracţiile au fost efectuate din soluţii apoase de azotat conţinînd toriu şi pământuri rare La(III), Ce(III), Pr(III) şi Sm(III) în amestecuri binare. În unele cazuri, *p*H-urile au fost corectate cu hidroxid de sodiu.

Rezultate şi discuţii

*Influenţa p*H*-lui*

S-a determinat raportul de distribuţie pentru toriu(IV) şi pămînturile rare trivalente la diferite valori ale *p*H-lui fazei apoase. Datele obţinute pentru sistemul Th—Ce reprezentate în figura 1 arată că raportul de distribuţie a toriului creşte rapid, cu creşterea *p*H-lui fazei apoase (curba *1*). Pentru partea liniară a curbei, panta prezintă valoarea 4, indicînd formarea complexului $Th(Ehdtp)_4$ în procesul de extracţie. La *p*H mai mare decît 1, panta curbei 1 descreşte, datorită fenomenelor de complexare şi hidroliză care au loc în faza apoasă în care este implicat ionul Th^{4+}. Raportul de distribuţie a Ce(III) (fig. 1, curba *2*) creşte moderat cu creşterea *p*H-lui, iar la *p*H mai mare decît 2, rămîne constant, prezentînd o valoare scăzută. Această comportare se explică prin formarea speciilor complexe cu anionul ditiofosfat $[Ce(Ehdtp)_4]^-$ care influenţează puternic extracţia ceriului în faza organică. Combinaţii complexe conţinînd acest anion sînt menţionate în literatură şi au fost izolate în stare solidă [16, 17].

Rezultatele obţinute pentru sistemele Th—La Th—Pr şi Th—Sm (tabelul 1) sînt similare cu cele discutate pentru sistemul Th—Ce, de aceea nu au fost redate grafic.

Din datele experimentale prezentate în tabelul 1, se observă că separarea toriului de pămînturile rare este favorizată de creşterea *p*H-lui fazei apoase. La *p*H mai mare decît 1, se extrage mai mult decît 99% toriu şi numai 20% pămînturi rare.

Influenţa solventului

S-a studiat efectul solventului utilizat ca diluant pentru acidul di(2-etilhexil)ditiofosforic asupra raportului de distribuţie a metalelor menţionate. Din datele prezentate în tabelul 2, se observă că pentru

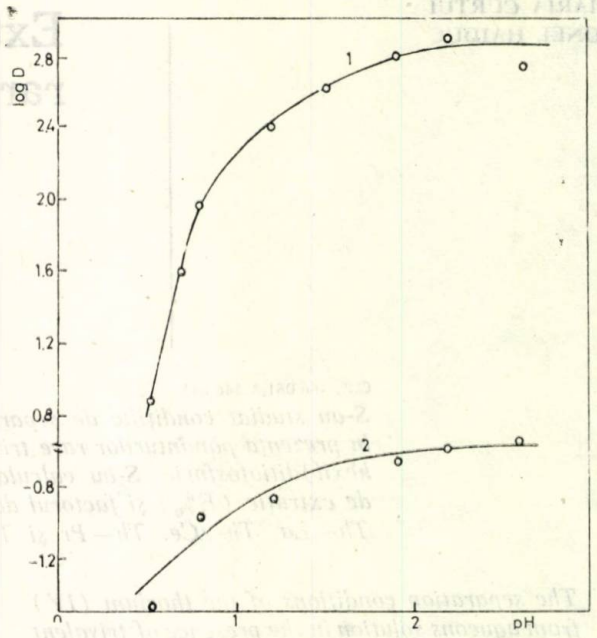


Fig. 1. Extracţia Th(IV) şi Ce(III) cu HEhdtp în benzen: *1*—Th; *2*—Ce; HEhdtp = 0,1 M; Th = 0,001 M; Th = 0,001 M.

Tabelul 1

INFLUENŢA *p*H-ULUI ASUPRA EXTRACŢIEI Th(IV) ŞI A PĂMÎNTURILOR RARE (Ln) CU HEhdtp ÎN BENZEN*

Sistemul de extracţie	*p*H	D_{Ln}	E_{Ln}, %	D_{Th}	E_{Th}, %	S_{Th}^{Ln}
Th—La	0,46	0,048	4,60	6,78	87,14	141
	0,72	0,063	5,97	61,70	96,70	979
	1,04	0,111	10,10	231,00	99,57	2081
	1,50	0,220	18,61	579,00	99,82	2631
	1,96	0,240	19,80	775,00	99,87	3231
	2,66	0,240	19,80	772,00	99,87	3218
Th—Ce	0,50	0,03	2,91	7,00	87,50	233
	0,80	0,08	7,40	87,00	98,97	1100
	1,20	0,12	10,71	254,00	99,60	2116
	1,90	0,22	18,03	579,00	99,82	2631
	2,20	0,24	19,35	775,00	99,83	3229
	2,60	0,28	21,87	630,00	99,84	2250
Th—Pr	0,48	0,03	11,58	11,40	91,93	87
	0,64	0,17	14,52	58,8	98,32	346
	0,90	0,21	17,35	221,0	99,54	1052
	1,10	0,22	18,03	289,00	99,65	1314
	1,60	0,25	20,00	385,00	99,74	1540
	2,20	0,30	23,07	579,00	99,82	1930
	2,60	0,33	24,08	579,00	99,82	1574
Th—Sm	0,50	0,12	10,71	63,10	98,43	524
	0,82	0,17	14,53	250,10	99,60	1457
	1,10	0,16	13,80	420,00	99,76	2625
	1,60	0,22	18,03	514,00	99,80	2336
	2,20	0,25	20,00	772,00	99,87	3088
	2,60	0,27	21,26	661,00	99,84	2440

* Concentraţii: Th, Ln = 0,001 M; HEhdtp = 0,1 M

Th(IV) gradul de extracţie este mai mare decît 99% în toate cazurile, în timp ce pentru La(III), cu excepţia butanolului, gradul de extracţie nu depăşeşte 20—30%. În sistemul de extracţie cu 1-butanol, apar dificultăţi la separarea fazelor, datorită for-

mării unor emulsii persistente. Pentru sistemele Th-Ce, Th-Pr și Th-Sm, rezultatele obținute sînt similare.

Tabelul 2

EFECTUL SOLVENTULUI ASUPRA EXTRACȚIEI Th(IV) ȘI La(III) CU HEhdtp ÎN BENZEN *

Solvent	D_{La}	E_{La}, %	D_{Th}	E_{Th}, %
Benzen	0,24	20,10	775,00	99,87
Petrol	0,57	36,40	135,50	99,26
CCl_4	0,61	38,20	385,60	99,74
Cloroform	0,57	36,40	579,00	99,82
Dietileter	0,39	27,90	164,70	99,39
1-Butanol **	10,5	91,40	144,00	99,31

* Concentrații: Th, La = 0,001 M; HEhdtp=0,1 M; *p*H = 2,5; ** emuslii persistente.

Influența concentrației HEhdtp

În vederea stabilirii condițiilor optime de separare a toriului (IV) de pămînturile rare trivalente, s-a studiat influența concentrației acidului di(2-etilhexil)ditiofosforic (HEhdtp) asupra extracției acestor elemente în benzen. Experiențele au fost efectuate pentru diferite concentrații de toriu la valoare constantă a *p*H-lui fazei apoase (*p*H = 2,6). Pentru sistemul Th—La, rezultatele sînt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3

INFLUENȚA CONCENTRAȚIEI HEhdtp ASUPRA EXTRACȚIEI Th(IV) ÎN BENZEN *

C_{Th}, M	C_{HEhdtp}, M	D_{Th}	E_{Th}, %
0,002 M	0,05	386	97,47
	0,10	725	99,87
	0,20	579	99,80
	0,40	—	—
0,01 M**	0,10	2,63	69,30
	0,20	7,09	85,90
	0,30	316,80	99,68
	0,40	920,00	99,89

* *p*H = 2,5; ** separarea dificilă a fazelor datorită emusiilor.

După cum se observă, concentrația acidului di(2-etilhexil)ditiofosforic necesară pentru a realiza un grad de extracție ridicat pentru toriu depinde de concentrația metalului. Studiile de extracție arată că un exces de HEhdtp de 10 ori mai mare decît cantitatea stoichiometrică este suficient pentru a realiza un grad de extracție mai mare de 99% într-o singură extracție. Un exces de 5 ori mai mare asigură un grad de extracție de 90% pentru toriu.

Extracția toriului și a pămînturilor rare cu HEhdtp și TOPO

Studiile anterioare [11] arată că acizii dialchilditiofosforici în amestec cu un extractant organofosforic neutru extrag mai bine, atît toriul (IV), cît și pămînturile rare trivalente, decît acizii singuri. În această lucrare, s-a studiat extracția toriului și a pămînturilor rare, în amestecuri binare, cu acid di(2-etilhexil)-ditiofosforic și trioctilfosfinoxid. Curbele de extracție reprezentînd variația raportului de distribuție în funcție de *p*H-ul fazei apoase, pentru sistemul Th—La, sînt prezentate în figura 2, curbele *1* și *2*. Pentru comparație, s-au reprezentat și valorile raportului de distribuție obținute cu acid di(2-etilhexil)ditiofosforic singur (curbele *3* și *4*). După cum se observă, prezența trioctilfosfinoxidului alături de acidul ditiofosforic favorizează repartiția Th(IV) în faza organică și produce o deplasare a curbei de extracție spre domeniu mai acid. Formarea complexului $Th(Ehdtp)_4TOPO$, în procesul de extracție, care prezintă o stabilitate și solubilitate mare în benzen produce un efect sinergic asupra extracției toriului.

Pentru La(III), nu se observă o creștere semnificativă a extracției în domeniul de *p*H studiat (curbele *2* și *4*). Astfel, utilizarea amestecului de extractanți acid di(2-etilhexil)ditiofosforic și trioctilfosfinoxid, în condițiile menționate, amplifică posibilitățile de separare a toriului de lantan. În tabelul 4, sînt prezentate valorile gradului de extracție și valorile factorului de separare pentru sistemul Th—La.

Se observă că la valori mici ale *p*H-ului fazei apoase (sub 0,6), se obține un grad de extracție de 97,28% pentru toriu(IV) și de numai de 7,4% pentru lantan. Factorul de separare *S* prezintă valori mari.

Rezultatele obținute în sistemele Th—Ce, Th—Pr și Th—Sm sînt asemănătoare. Datele prezentate în tabelul 5 arată că în cele patru sisteme de extracție studiate, la valori mici ale *p*H-ului fazei apoase, se

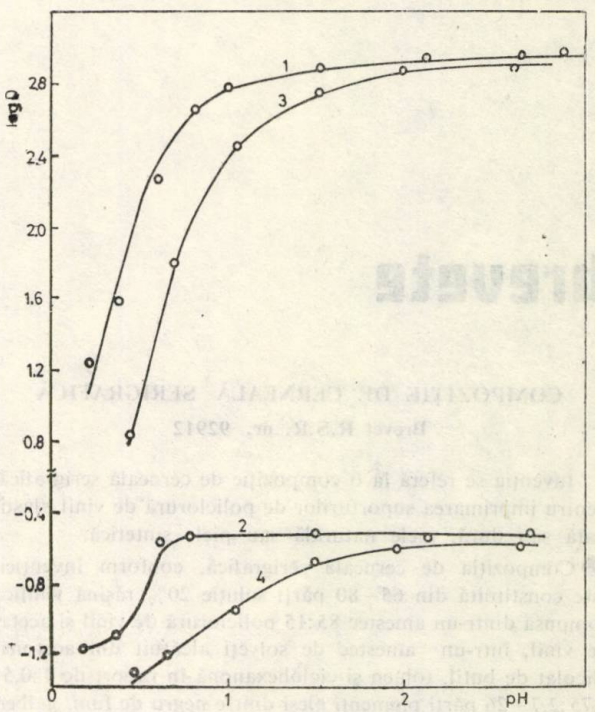


Fig. 2. Extracția Th(IV) și La(III) cu HEhdtp + TOPO: (curbele *1* și *2*) și HEhdtp (curbele *3* și *4*) în benzen: HEhdtp = 0,1 M; Th, La = 0,001 M; TOPO = 0,01 M

Tabelul 4

INFLUENȚA *p*H-ULUI ASUPRA EXTRACȚIEI Th(IV) ȘI La(III) CU HEhdtp ȘI TOPO ÎN BENZEN *

*p*H	D_{La}	E_{La}, %	D_{Th}	E_{Th}, %	S_{Th}^{La}
0,17	0,07	6,54	18,00	94,73	254
0,38	0,08	7,40	36,85	97,28	448
0,62	0,27	21,25	192,00	99,43	711
0,80	0,30	23,07	463,00	99,78	1 543
1,50	0,29	22,48	772,00	99,87	2 662
2,13	0,27	21,25	951,00	99,89	3 522
2,64	0,29	22,48	951,00	99,87	3 275

* Concentrații: HEhdtp = 0,1 M; TOPO = 0,01 M; La = 0,001 M

Tabelul 5

SEPARAREA Th DE PĂMÎNTURILE RARE CU HEhdtp ȘI TOPO ÎN BENZEN *

Sistemul de extracție	D_{Ln}	E_{Kn}, %	D_{Th}	E_{Th}, %	S_{Th}^{Ln}
Th—La	0,05	4,7	19,1	95,02	382
Th—Ce	0,07	6,5	18,2	94,79	262
Th—Pr	0,08	6,9	20,2	95,28	269
Th—Sm	0,09	8,2	17,5	94,59	194

* Concentrații: HEhdtp = 0,1 M; TOPO = 0,01 M; Ln = 0,001 M

poate realiza un grad de extracție de minimum 95% pentru toriu(IV) și de numai 6—8% pentru pămînturile rare.

În concluzie, rezultatele obținute în urma studiului întreprins asupra extracției Th(IV) și pămînturilor rare trivalente arată că acidul di(2-etilhexil)ditiofosforic, singur sau în amestec cu trioctilfosfinoxid, poate fi utilizat cu succes la separarea toriului de pămînturile rare.

Bibliografie

1. HAIDUC, I., MARCU, G. și CURTUI, M., Rev. Roum. Chim., **22**, 1977, p. 625.
2. MARCU, G., CURTUI, M. și HAIDUC, I., J. Inorg. Nucl. Chem., **39**, 1977, p. 1 415.
3. CURTUI, M., HAIDUC, I. și MARCU, G., J. Radioanal. Chem., **44**, 1978, p. 109.
4. CURTUI, M., MARCU, G. și HAIDUC, I., Studia. Univ Babeș-Bolyai Chemia, **21**, 1976, p. 74.
5. MARCU, G., HAIDUC, I. și CURTUI, M., Studia Univ. Babeș-Bolyai, Chemia **22**, 1977, p. 49.
6. CURTUI, M. și HAIDUC, I., Radioanal. Radiochem. Lett., **50**, 1981, p. 55.
7. CURTUI, M., HAIDUC, I. și MARCU, G., J. Radioanal. Chem., **44**, 1978, p. 109.
8. CURTUI, M. și HAIDUC, I., J. Inorg. Nucl. Chem., **43**, 1981, p. 1 076.
9. CURTUI, M. și HAIDUC, I., J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters., **86**, 1984, p. 281.
10. HAIDUC, I. și CURTUI, M., Syn. React. Inorg. Metalorg. Chem., **6**, 1976, p. 125.
11. HAIDUC, I., CURTUI, M., HAIDUC, I. și SILAGHI-DUMITRESCU, I., Chemical Aspects of Nuclear Methods of Analysis, IAEA-TECDOC-350, Viena, 1985.
12. LEVIN, I. S., SERGEEVA, N. V., TARASOVA, V. A., VARENTSOVA, V. I., și RODIN, T. I., **18**, 1973, p. 1 643.
13. FRITZ, F. S., OLIVER, R. T., și PIETRZYK, D. L., Analyt. Chem., **30**, 1958, p. 1 111.
14. PINTA, M., Reserche et dosage des elements traces, Dunod, Paris, 1962.
15. ONISHI, H., NAGAI, H., și TOITA, Y., Anal. Chim. Acta, **26**, 1962, p. 528.
16. PINKERTON, A. A. și SCHWARZENBACH, D., J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1981, p. 1470.
17. SPILIADIS, S., PINKERTON, A. A. și SCHWARZENBACH, D., J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1982, p. 1809.

Intrat în redacție: 12.X.1988

brevete

COMPOZIȚIE DE CERNEALĂ SERIGRAFICĂ

Brevet R.S.R. nr. 92912

Invenția se referă la o compoziție de cerneală serigrafică, pentru imprimarea suporturilor de policlorură de vinil plastifiată sau dură, piele naturală sau piele sintetică.

Compoziția de cerneală serigrafică, conform invenției, este constituită din 65—80 părți soluție 20% rășină vinilică compusă dintr-un amestec 85:15 policlorură de vinil și acetat de vinil, într-un amestec de solvenți alcătuit din acetonă, glicolat de butil, toluen și ciclohexanonă în raport de 1:0,5:0,75:2,7—26 părți pigmenți aleși dintre negru de fum, galben de crom, pigment albastru ultramarin rezultat dintr-un amestec de sulfură de sodiu și aluminiu și bioxid de titan, 4—7 părți sulfat de bariu ca material de umplutură și 5—8 părți plastifiant ales dintre dibutilftalat și dioctilftalat. Părțile, procentele și raporturile fiind exprimate în greutate.

Compoziția conform invenției prezintă următoarele avantaje:

— prezintă aderență, flexibilitate și rezistență la fiecare bun;

— prezintă bune caracteristici de impermeabilitate și stabilitate în timp, menținîndu-și caracteristicile după uscare;

— pelicula se usucă după imprimare în 15—20 min, la temperatura ambiantă de circa 20—25°C, nefiind necesare alte surse de căldură.

Dosar nr. 120960 Int. Cl.[4]: CO9D 11/02
Data înregistrării: 29.11.85 Titular: Centrul de Cercetări
Data publicării: 30.11.87 pentru Protecții Anticorosive. Lacuri și Vopsele, București.

LIGIA STOICA
LIVIA MAGYAR

Separarea prin flotație a Cu(II) din soluții diluate cu Romegal C.M.

C.Z.: 661.185:546.56

Se studiază separarea prin flotație a cantităților mici de Cu(II), sub formă de complex insolubil cu $[C_{12(14)}H_{25(29)}N(CH_3)_3]Cl$ *:pH, concentrația colectorului, concentrația ionului metalic, aerul necesar, reproductibilitatea separării și caracterizarea sublatului.*

The flotation separation of small quantities of Cu (II) as an insoluble complex of $[C_{12(14)}H_{25(29)}N(CH_3)_3]Cl$ *is studied. The study refers to the pH, the collector concentration, the metal ion concentration, the air required, and the separation reproductibility.*

Изучается флотационное выделение малых количеств Cu (II) в виде нерастворимого комплекса $[C_{12(14)}H_{25(29)}N(CH)_3]_3Cl$*: pH, концентрация коллектора, концентрация иона металла, необходимый воздух, воспроизводимость выделения и характеристики сублата.*

Separarea ionilor metalici din ape reziduale, realizată prin procedee clasice de precipitare ca hidroxizi, conduce la un volum mare de nămol cu umiditate avansată, ceea ce implică operații suplimentare de prelucrare.

Rezultatele deosebite obținute pe plan mondial, prin aplicarea flotației ca procedeu unic de separare, sau combinat cu coagulare și epurare biologică, justifică numărul mare de specialiști care se orientează spre această metodă.

Posibilitățile de valorificare a spumei rezultate la flotație asigură recuperarea componentelor extrase, marcînd astfel eficiența metodei, comparativ cu alte metode de separare.

Ionul Cu(II) este prezent în ape reziduale provenite din tehnologiile de prelucrare a minereurilor, tehnologii electrochimice, tehnologii chimice anorganice, apă de mină ș.a., în concentrații de 50—1 000 mg/l. Avînd în vedere debitele mari de astfel de ape cu conținut în Cu(II), s-a impus studiul separării recuperative prin flotație.

În această lucrare se studiază condițiile de separare—concentrare a Cu(II) din soluții diluate, folosind ca reactiv colector sarea cuaternară de amoniu — Romegal C. M.

Comportarea în soluții apoase a ionului Cu(II) se caracterizează prin tendința de a forma specii polinucleare și compuși coordinativi cu liganzi ce conțin azot aminic. În cazul unor liganzi organici ce conțin catene liniare C_{12-14}, combinațiile complexe prezintă proprietăți superficial active, care favorizează separarea acestora prin flotație.

În literatura de specialitate [4, 5] sînt prezentate rezultate privind separarea prin flotație a complexului Cu(II) cu acetat de laurilamină și, respectiv, cu acetat de stearilamină.

De asemenea, s-au obținut rezultate prin flotație cu adsorbție coloidală pe suport de $Fe(OH)_3$, folosind ca reactiv colector laurilsulfat de natriu, cu randamente ce depășesc 95% [6].

Trecerea (Cu(II) sub formă de hidroxid la *p*H controlat și tratarea cu colectori de tip cationic [7] sau anionic [4,7—9] duc, de asemenea, la atingerea unor eficiențe ridicate ale separării.

I. Partea experimentală

În cercetările efectuate s-au folosit soluții de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ pe domeniul de concentrații $3 \cdot 10^{-3}$M în Cu(II), folosind ca reactiv precipitant și regulator de *p*H soluție de NaOH, iar ca reactiv colector, soluție de Romegal C.M.

Romegal C.M. este o substanță tensioactivă cationică, care se prezintă sub forma unui lichid cu aspect vîscos, de culoare brun-roșcată, solubilă în apă, rece sau caldă, în orice proporție. Este stabilă în apă dură și în mediu acid, dar este instabilă în mediu alcalin.

Romegal C.M. are ca substanță activă clorura de dodeciltrimetilamoniu (70% C_{12}) mixată cu clorură de tetradeciltrimetilamoniu (30% C_{14}) $[C_{12(14)}H_{25(29)}N(CH_3)_3]Cl$. Romegal C.M. conține 40% substanță activă, 20% C_4H_9OH, 5% $C_{12}H_{25}OH$, 2% alcool gras sulfatat $C_{12(14)}$, 33% H_2O [10].

Conf. dr. ing. LIGIA STOICA, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Ing. LIVIA MAGYAR, Institutul Politehnic — Timișoara. Facultatea de Tehnologie Chimică.

1. *Reactivi. Instalații de flotație. Metodologii*

S-a preparat o soluție-stoc de Cu(II) 10^{-2}M în Cu(II), din care, prin diluare, s-au preparat soluțiile de lucru, pe domeniul 20—500 mg/l în Cu(II). Reactivul solid $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ a fost de puritate p.a.

Soluția de hidroxid de sodiu a avut concentrația 6 N și a fost preparată din reactiv de calitate p.a

Reactivul Romegal C.M. s-a utilizat sub forma unei soluții de concentrație 1%, preparat în amestec $C_2H_5OH : H_2O = 2 : 1$.

În cadrul acestui studiu s-au experimentat două variante de flotație:

— flotația cu aer dispersat (*a*)

— flotația cu aer dizolvat (*b*)

Varianta (*b*) a avut în vedere posibilitățile de aplicare la scară industrială.

Testarea soluțiilor apoase cu conținut mic de ioni metalici privind flotabilitatea și încercările preliminare s-au efectuat pe o instalație de laborator cu aer dispersat [4, 11].

Fluxul gazos a fost asigurat cu ajutorul unei micropompe cu debit reglabil și regim continuu de funcționare. Folosirea acestui sistem în locul aerului îmbuteliat elimină încărcarea periodică a tuburilor și reglarea suplimentară a debitului, pentru menținerea constantă a presiunii de lucru.

Probele cu o bună comportare în încercările preliminare s-au reluat pe un aparat de flotație cu aer dizolvat (varianta *b*), care prezintă unele avantaje de importanță practică. Bulele de gaz obținute sînt mai mici decît în varianta *a*), sînt omogene ca dimensiuni (au $\varphi = 30—120\ \mu$) și pot pătrunde în interiorul unor specii cu structură afînată (de tip hidroxid), în golurile care sînt inaccesibile steric bulelor generate prin dispersie.

Aparatul de flotație cu aer dizolvat a fost descris într-o lucrare anterioară [12].

Reglarea și controlul *p*H-ului s-au efectuat cu un *p*H-metru MV-85 cu electrod de sticlă și calomel.

Concentrația inițială și reziduală în Cu(II) s-a determinat prin metoda spectrofotometrică cu dietilditiocarbamat de sodiu [13], utilizînd un spectrofotometru SPECOL.

Pentru caracterizarea speciilor concentrate în spumă s-au efectuat derivatogramele complexului Cu(II) — colector și al colectorului, utilizînd un derivatograf Erdey — Paulik (R. P. Ungară). S-au înregistrat spectre în IR în domeniul 700—4 400 cm^{-1}, utilizînd un spectrofotometru în IR Spekord iar pentru spectrul de reflexie un spectrofotometru VSU 2G, Carl-Zeiss Yena.

Soluțiile de Cu(II) de concentrații cuprinse în domeniul 20—500 mg/l la Cu(II), sub agitare, s-au tratat cu reactiv precipitant, apoi cu reactiv colector, după care s-au trecut în aparatul de flotație. Prin prelevare de probe, la intervale de timp determinate, s-a urmărit separarea ionului Cu(II) din soluții apoase și, astfel, concentrarea lui în spumă. Randamentul de separare s-a calculat cu relația:

$$R = \left(1 - \frac{A_t}{A_0}\right) \cdot 100$$

în care: A_t reprezintă absorbanța soluției după flotație, respectiv A_o — absorbanța soluției inițiale.

Ordinea de adăugare a reactivilor a urmărit să asigure formarea de hidroxospecii insolubile ale ionului Cu(II), care prin interacțiune chimică sau adsorbție coloidală să fixeze cationul superficial activ al colectorului [4], accentuînd hidrofobia acestora și, deci, favorizînd flotația.

Hidroxo-aqua-speciile de forma unor polimeri anorganici $[M_p(OH)_y(OH_2)_{x-y}]^{np-y}$ [14], prin punțile de OH și legăturile colaterale cu apa, reprezintă specii polinucleare ale căror flotare se încadrează în categoria flotației precipitatelor.

2. *Stabilirea condițiilor optime de separare*

a. Alegerea colectorului

Avîndu-se în vedere preferința ionului Cu(II) de a forma combinații complexe cu liganzi azot-donori, s-a testat capacitatea de colector a sării cuaternare de amoniu — Romegal C.M.. Datele din literatură [1—3] menționează funcționarea ca și colectori a sărurilor cuaternare de amoniu, cu o bună eficiență a separării pe un domeniu larg al *p*H-lui soluției de coligand, atît liber, cît și legat.

Rapoartele C_c/C_s subunitare (în care: C_c este concentrația molară în colector, C_s — concentrația molară în coligand) în cazul flotației speciilor insolubile ale Cu(II) cu colectori aminici [4, 7] aparțin domeniului (10^{-1}, $3 \cdot 10^{-3}$) și explică experimentările preliminare efectuate în cadrul lucrării la valoarea raportului $C_c/C_s = 0{,}03$.

b. Stabilirea *p*H optim

Din literatură reiese că domeniul de *p*H optim în flotația precipitatelor este cel al precipitării complete a coligandului.

În cadrul interacțiunii chimice a speciei insolubile cu colectorul, *p*H-ul de flotație optim se deplasează spre valori ce depind de structura lor.

Întrucît formarea speciilor polinucleare ale Cu(II) este caracteristică domeniului slab acid, într-o primă treaptă a cercetării s-a studiat *p*H-ul la care eficiența separării este maximă. În acest scop, soluții de Cu(II) de concentrație $3{,}125 \cdot 10^{-3}$ M s-au tratat cu colector, la raport $C_c/C_s = 0{,}03$, la un timp de reacție de 2 min., folosind flotația în varianta *a*), prelevînd probe la timpul de 6 min. Rezultatele experimentale sînt prezentate în tabelul 1.

Din examinarea rezultatelor se constată randamente maxime de separare la *p*H = 7,0—7,2, cînd spuma rezultată este densă, stabilă și se poate preleva cantitativ.

Pentru a se obține informații suplimentare privind *p*H-ul optim, s-a studiat timpul minim necesar interacțiunii colector-coligand în intervalul de valori 7,0—7,2. Studiul întreprins pe soluția de Cu(II) cu concentrația de $3{,}125 \cdot 10^{-3}$M, raport $C_c/C_s = 0{,}03$ și *p*H de flotație egal 7,0, la un timp de reacție variabil (0...130 min), a arătat că un timp de reacție mai mare de 15 min determină fluctuații ale randamentului de separare datorită modificărilor structurale care au loc în timp, cît și creșterii tendinței

Tabelul 1

STABILIREA *p*H-ULUI OPTIM DE FLOTAȚIE

Nr. determinării	*p*H inițial	*p*H final	*R*, %	Observații
1	6,2	6,0	76,2	Spumă instabilă și tendință de redispersare
2	6,5	6,3	62,5	Spumă instabilă și tendință de redispersare
3	6,8	6,6	62,0	Spumă instabilă și tendință de redispersare
4	7,0	7,0	71,0	Spumă densă, de culoare albastră
5	7,2	7,2	72,0	Spumă densă de culoare albastră
6	7,0*	7,5	91,6	Spumă densă, de culoare albastră

* Timp de reacție: 4 min

de redispersare. Rezultatele din tabelul 2, corelate cu cele din tabelul 1 privind randamentele de separare și stabilitatea spumei, pledează pentru un *p*H optim egal cu 7,2 și cu un timp de reacție de 4 min.

Tabelul 2

INFLUENȚA TIMPULUI DE REACȚIE COLECTOR–COLIGAND

Nr. determinării	*p*H final	Timp de reacție, min	Eficiență, *R*, %		
			$t_{flot.}$ = 3 min	$t_{flot.}$ = 6 min	$t_{flot.}$ = 10 min
1	7,0	0	61,0	71,0	—
2	7,5	4	96,2	96,1	95,5
3	7,3	15	61,0	70,0	70,0
4	7,2	30	66,0	75,0	90,4
5	7,4	45	49,0	56,2	66,0
6	7,0	60	74,0	83,6	96,0
7	7,3	80	62,5	68,2	72,2
8	7,35	90	66,5	84,7	88,7
9	7,4	130	72,8	87,5	94,6

c. Stabilirea consumului optim de colector, Romegal C.M.

Rezultatele flotației Cu(II) cu Romegal C.M. atestă, la *p*H = 7,0—7,2 interacțiunea colectorului cationic cu speciile coligandului existente la acest *p*H. Eficiența separării Cu(II) de concentrație $3{,}125 \cdot 10^{-3}$M, la diferite concentrații ale colectorului, arată că un raport C_c/C_s cuprins între $2{,}4 \cdot 10^{-2}$ și $3{,}04 \cdot 10^{-2}$ asigură un randament al separării mai mare decît 90%, aplicînd varianta de flotație cu aer dispersat, conform tabelului 3.

Luîndu-se în considerare avantajele pe care le prezintă flotația cu aer dizolvat, față de flotația cu aer dispersat, privind omogenitatea bulelor de gaz,

Tabelul 3

CONCENTRAȚIA COLECTORULUI (VARIANTA *a*)

$C_s = 3{,}125 \cdot 10^{-3}$ M; $pH_{flotație} = 7{,}0—7{,}2$; timp reacție = 4 min.; timp flotație = 3 min.; $A_o = 0{,}14$.

Nr. determinării	C_c		C_c / C_s	A_t	*R*, %
	g/l	moli/l			
1	0,015	$5{,}5 \cdot 10^{-5}$	$1{,}76 \cdot 10^{-2}$	0,070	50,0
2	0,020	$7{,}5 \cdot 10^{-5}$	$2{,}40 \cdot 10^{-2}$	0,012	91,5
3	0,025	$9{,}5 \cdot 10^{-5}$	$3{,}04 \cdot 10^{-2}$	0,003	98,0
4	0,030	$11{,}3 \cdot 10^{-5}$	$3{,}60 \cdot 10^{-2}$	0,037	74,0

s-a verificat concentrația colectorului pe probe de Cu(II) de concentrație $3{,}125 \cdot 10^{-3}$M, la un *p*H = 7,2, timp de reacție = 4 min, în varianta de flotație cu aer dizolvat, folosind un raport: $V_{probă} : V_{apă} = 4 : 1$ (apa presurizată la 4 atm III) S-au obținut rezultatele prezentate în tabelul 4.

Tabelul 4

CONCENTRAȚIA COLECTORULUI (VARIANTA *b*)

$C_s = 3{,}125 \cdot 10^{-3}$ M; $pH_{flotație} = 7{,}2$; timp reacție = 4 min; timp flotație = 3 min.; $A_o = 0{,}14$

Nr. determinării	C_s		C_c / C_s	A_t	*R*, %
	g/l	moli/l			
1	0,0150	$5{,}69 \cdot 10^{-5}$	$1{,}82 \cdot 10^{-2}$	0,025	82,2
2	0,0175	$6{,}6 \cdot 10^{-5}$	$2{,}11 \cdot 10^{-2}$	0,008	94,3
3	0,0200	$7{,}5 \cdot 10^{-5}$	$2{,}40 \cdot 10^{-2}$	0,004	97,2
4	0,0225	$8{,}5 \cdot 10^{-5}$	$2{,}72 \cdot 10^{-2}$	0,012	91,5
5	0,0250	$9{,}4 \cdot 10^{-5}$	$3{,}04 \cdot 10^{-2}$	0,005	96,5
6	0,030	$11{,}3 \cdot 10^{-5}$	$3{,}60 \cdot 10^{-2}$	0,020	86,0

Se observă reproductibilitatea rezultatelor obținute din varianta a), menținîndu-se același domeniu al raportului C_c/C_s ($2{,}4 \cdot 10^{-2}$—$3{,}04 \cdot 10^{-2}$ pentru randamente mai mari de 95%.

d. Concentrația coligandului Cu(II)

Soluțiile de Cu(II) de concentrații $3{,}125 \cdot 10^{-3}$M pînă la $8{,}0 \cdot 10^{-3}$M s-au separat prin flotația cu aer dizolvat a speciilor insolubile ale Cu(II), la condițiile

Tabelul 5

CONCENTRAȚIA COLIGANDULUI

Nr. determinării	Cu(II), moli/l	C_c / C_s	pH_{flot}	Timp de reacție min	A_t	*R*, %
1	$3{,}125 \cdot 10^{-3}$	$3{,}04 \cdot 10^{-2}$	7,2	4	0,005	96,5
2	$6 \cdot 10^{-3}$	$3{,}04 \cdot 10^{-2}$	7,2	4	0,008	94,3
3	$8 \cdot 10^{-3}$	$3{,}04 \cdot 10^{-2}$	7,2	4	0,002	98,6

optime de *p*H, colector și timp de reacție, la raportul $V_{probă}$: $V_{apă} = 4:1$. Randamentele de separare sînt prezentate în tabelul 5. Valori ridicate ale separării ($R \geqslant 95\%$) se mențin și pînă la concentrațiile de $3 \cdot 10^{-4}$ M.

e. Aerul necesar

Încercările preliminare efectuate în variana a), cu aer dispersat, au arătat că valori ale debitului de gaz cuprinse între 10 și 20 cm³/min, asigură ridicarea sublatului la suprafață într-un strat de spumă densă cu aspect pelicular.

Pentru stabilirea debitului optim de gaz s-a supus soluția de Cu(II) cu concentrația de $3{,}125 \cdot 10^{-3}$M, la raport $C_c/C_s = 0{,}03$, la timp de reacție de 4 min *p*H flotație = 7,2, la un timp de flotație de 3 min. S-au obținut astfel randamente maxime de 98% la debite de 11—13 cm³/min; depășirea acestei valori provoacă redispersarea sublatului, deci scăderea eficienței separării. Pentru a se evita dificultățile de menținere constantă a debitului, s-a stabilit raportul optim de diluție cu apă presurizată în varianta de flotație cu aer dizolvat. Rezultatele obținute pentru soluția cu concentrația de $3{,}125 \cdot 10^{-3}$M în Cu(II), ca și pentru concentrațiile de $6 \cdot 10^{-3}$M, respectiv $8 \cdot 10^{-3}$M, au arătat că raportul optim $V_{probă}$: $V_{apă}$ este 4:1. Utilizarea altor rapoarte ca 3:2; 3:1; 2:1 nu se justifică, avîndu-se în vedere hidrofobia avansată a sublatului și aspectul compact al spumei.

3. *Reproductibilitatea separării*

S-a studiat reproductibilitatea separării pe tot domeniul cercetat. În acest scop, soluții de Cu(II) de concentrații cuprinse între 20 și 100 mg/l în Cu(II) s-au supus flotației la condiții optime de *p*H (7,2) și consum de colector (25 mg/l), timp de contact (4 min), timp de agitare energic (2 min), agitare lentă (2 min) și raport de diluție 4:1. Pentru fiecare concentrație s-au făcut cîte 8 determinări, stabilindu-se conținutul în Cu(II) rezidual la un timp determinat de flotație de 3 min. Rezultatele obținute pentru concentrația de 200 mg/l în Cu(II) sînt prezentate în tabelul 6.

Rezultatele calculului statistic indică o reproductibilitate bună a separării, abaterea relativă a rezultatelor față de valoarea medie fiind de maxim $\pm 1{,}8$.

4. *Caracterizarea sublatului*

În vederea obținerii de informații privind natura interacțiunii colector — coligand și tipul speciei formate, s-au înregistrat spectrele în IR ale colectorului și sublatului în domeniul 700—4 400 cm^{-1}.

Domeniile spectrale cele mai indicate din acest punct de vedere sînt cele atribuite vibrațiilor de valență ν_{C-N} ale sării cuaternare de amoniu, precum și cele caracteristice δ_{OH} ale apei și grupării hidroxil, grupări prezente în compoziția sublatului.

În tabelul 7 sînt prezentate frecvențele în IR caracteristice și atribuirile lor probabile din spectrele sublatului și colectorului.

Tabelul 7

FRECVENȚE CARACTERISTICE ÎN SPECTRUL ÎN IR AL SUBLATULUI ȘI COLECTORULUI

$\bar{\nu}$, [cm^{-1}]	Complex Cu(II)-Romegal C.M. la $pH = 7{,}2$	Romegal C.M.
780—820	bandă largă scindată	
950 (*um*)		
1050 (*um*) 1100 (*b, a, i*)	ν_{C-N}	1050 1100 *a, i*
1320 (*i*)	δ_{CH_2}	1320 (i)
1500 (*i*) 1630 (*m*)	$\rangle \overset{+}{N}(CH_3)$ δ_{HOH}	1620 (*m*) 2700 $\rangle \overset{+}{N}(CH_3)$
2300 (*b.s*)		$N-CH_3$
3300 (b. largă, intensă)	ν_{CH} ν_{OH}	2 900—3 200 ν_{CH}

Regăsirea în sublat a frecvențelor caracteristice ale colectorului cu ușoare modificări ca aspect permit să se afirme că sublatul este un complex de tip ion-pereche format din macroanionul cuprului divalent rezultat prin olare și cationul superficial activ al colectorului.

În sprijinul acestei afirmații sînt și determinările de conductivitate electrică moleculară efectuate pe

Tabelul 6

REPRODUCTIBILITATEA SEPARĂRII

Nr. determinării	A_0 măsurat Cu(II) inițial	A_f măsurat Cu(II) rezidual	$A_0 - A_f$	$\left(1 - \frac{A_f}{A_0}\right) \cdot 100$ R_i, %	$\bar{R}\% - R_i\%$ Er.	Prelucrare statistică
1	0,140	0,005	0,135	96,5	−0,375	$n = 8$; $k = 7$; $t_{(P)} = 5{,}4$; $P = 99{,}9$
2	0,140	0,008	0,132	94,3	+1,825	$\bar{R}_{\%} = 96{,}125$
3	0,140	0,006	0,134	95,8	+0,325	$S = 1{,}28$
4	0,140	0,003	0,137	97,9	−1,775	$S_{\bar{x}} = 0{,}46$
5	0,140	0,008	0,132	94,3	+1,825	$t_{(P)} \cdot S_{\bar{x}} = 2{,}484$
6	0,140	0,004	0,136	97,2	−1,075	interval de încredere
7	0,140	0,005	0,135	96,5	−0,375	$93{,}641 < 96{,}125 < 98{,}609$
8	0,140	0,005	0,135	96,5	−0,375	

sublat, care stabilesc că acesta este un electrolit de tipul 1 : 1. (valoarea conductivității electrice moleculare a soluției în DMF a sublatului are valoarea 75 $\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$).

II. Concluzii

Cercetările efectuate în cadrul acestei lucrări evidențiază posibilitatea separării prin flotație a Cu(II) din soluții diluate cu colectorul de tip sare cuaternată de amoniu Romegal C.M.

Extracțiile maxime care s-au obținut ($R \geqslant 95\%$) la condițiile optime stabilite, reproductibilitatea separării, precum și posibilitatea de prelucrare a spumei permit să se tragă concluzia că metoda se poate folosi în scopul separării recuperative a Cu(II).

Bibliografie

1. LEMLICH, R. „Adsorbtive Bubble Separation Tehniques", Academic-Press. London, 1972.
2. KUZKIN, S. F. și GOLMAN, A. M., „Flotația ionov i moleculi", Ed. Nedra, Moscova, 1973.
3. SEBBA, F. Ion flotation", Elseveer, New York, 1962.
4. STOICA, L., Teză de doctorat, Institutul Politehnic — Iași, 1978.
5. STOICA, L., JITARU, I., DINCULESCU, M., GEORGESCU, M., GERMAN, A. și LUPU, A., Rev. Chim. (București), 31, nr. 5, 1980, p. 454.
6. CURRIN BEN, L., KENEDY, R., MOFFETT CLARKE, N., WILSON DAVID, J., Sep. Sci., Technol., 14, nr. 8, 1979, p. 669.
7. STOICA, L. și DUCA, A., Brevet v R.S.R. nr. 75393.
8. RUBIN, A., JOHNSON, A., Analytical Chemistry, 39, nr. 8, 1967, p. 298.
9. POMOJE-MARCU, R. și MAGYAR, L., Rev. Roum. Chim., 32, nr. 6, 1987, p. 611.
10. * * * Catalog de produs, Intreprinderea „Detergenți" Timișoara.
11. DUCA, AL. și STOICA, L., Bul. Inst. Politehnic București, XI, nr. 1, 1978, p. 53.
12. STOICA, L., BEJAN, C., CĂTUNEANU, R. și COSTIN, I., Rev. Chim., (București), 33, nr. 10, 1982, p. 930.
13. CHARLOT, G. „Les methodes de la Chimie analytique" Masson et Cie Editeurs, Paris, 1966.
14. SOUCHAY, P., Polyanions et polycations", Gauthier Oi Hars Editeur, Paris 1963.

Intrat în redacție: 14.IX.1988

recenzii

P. JUNIE: **Chimia — un atu pentru viitor.** Ed. Albatros, Colecția Cristal. București, 1988, 280 pag.

Lucrarea are ca scop prezentarea unor aspecte ale contribuției chimiei în unele domenii ale dezvoltării economico-sociale. Se subliniază, în acest sens, contribuția cercetării științifice și ingineriei chimice pe plan mondial și a celei din țara noastră, unde, mai ales în ultimele decenii, s-au obținut rezultate remarcabile. În cele patru capitole ale lucrării, se prezintă, dintre multiplele aplicații ale chimiei, numai unele domenii vitale pentru prezentul și viitorul omenirii, în condițiile în care materiile prime se epuizează, apar noi materiale sau sînt introduse în circuitul economic noi resurse, în special reînnoibile, ca biomasa. Primul capitol se ocupă de factorul chimic în ecuația populației, și anume, de asigurarea resurselor alimentare. Este abordată o problemă de mare actualitate pentru populația Terrei referitoare la asigurarea, în pragul celui de-al treilea mileniu, a hranei pentru cele opt miliarde de locuitori. Cu toate rezultatele obținute, numărul locuitorilor planetei noastre care suferă în prezent de foamete, subnutriție și malnutriție se ridică în prezent la circa 800 de milioane. Pentru înlăturarea acestui flagel, se fac cercetări pentru obținerea unor îngrășăminte neconvenționale, mai eficiente decît cele clasice, care deschid noi perspective în agricultură. De asemenea, pentru combaterea dăunătorilor plantelor s-au obținut rezultate remarcabile, iar pentru furajarea animalelor s-au găsit noi substanțe cu azot, care, adăugate în cantități mici, aduc un important spor de proteine. În strategia împotriva foametei, un rol decisiv îl are creșterea productivității la hectar a unor plante bogate în proteine, grîu, orez, porumb-soia, sorg zaharat, cît și obținerea de noi soiuri de plante prin inginerie genetică. Obținerea proteinelor prin biosinteză sau sinteză chimică deschide noi perspective pentru obținerea de hrană.

Cel de-al doilea capitol are ca subiect materialele sintetice, care domină secolul nostru, ca înlocuitoare ale materialelor tradiționale. Prin proprietățile lor, superioare materialelor tradiționale, materialele plastice au pătruns în toate domeniile de activitate, inclusiv în medicină.

În cel de-al treilea capitol, se tratează aportul chimiei la rezolvarea crizei de energie la începutul mileniului trei. Cu toate că s-au depistat noi rezerve de petrol, acesta se va epuiza în timp. Acest lucru a impulsionat cercetările legate de chimizarea superioară a cărbunilor, care a redevenit o materie primă prețioasă pentru chimie. Totodată, se impune exploatarea și chimizarea rațională a resurselor de gaze naturale și a șisturilor bituminoase. Obținerea de combustibili sintetici deschide noi perspective de înlocuire a combustibililor fosili. În acest sens, sînt trecute în revistă obținerea gazului de sinteză din gaze naturale, cărbuni, șisturi bituminoase, reziduuri și biomasă și chimizarea acestuia la combustibili și produse chimice. Tot în cadrul acestui capitol, se discută și despre sursele electrochimice și fotoreceptorii neconvenționali ca noi surse de energie.

În ultimul capitol, al patrulea, se face o incursiune în chimia secolului al XXI-lea. Sînt prezentate sursele noi de materii prime, valorificarea superioară a gudroanelor de cocserie, a biomasei, respectiv a zaharurilor (zaharochimia), a dioxidului de carbon pentru sinteze dienice, și altele. Reducerea consumului de energie în industria chimică va fi posibilă prin utilizarea unor noi catalizatori și biocatalizatori și a unor tehnologii neconvenționale, prin utilizarea de zeoliți, clatrați și kriptați.

Lucrarea dezbate unele aspecte generale ale chimiei contemporane și în perspectivă, într-un mod clar și accesibil.

C. A. COCIAȘU

GHEORGHE MARCU
TEODORA PANEA
TEODORA MARCU

Contribuţii în domeniul regulatorilor de creştere a plantelor

C.Z.: 631.811.98

Lucrarea prezintă succint cîteva date generale despre istoricul, mecanismul de acţiune şi efectele biologice ale regulatorilor de creştere a plantelor. Sînt redate principalele contribuţii româneşti în ceea ce priveşte obţinerea şi folosirea preparatelor de regulatori de creştere a plantelor în agricultură.

Some general data about the history, the activity and the biological effects of the plant growth regulators are summarized in the paper. The main Romanian contributions to the obtaining and application of plant growth regulator products in agriculture are given.

В работе кратко изложены некоторые общие сведения об истории, механизме действия и биологических эффектах рекуляторов роста растений. Приводятся румынские работы, являющиеся вкладом в области получения и использования препаратов регуляторов роста растений в сельском хозяйстве.

În perioada actuală, în cadrul noii revoluţii tehnico-ştiinţifice, chimiei şi biologiei le revin sarcini deosebite, avînd în vedere posibilităţile lor multiple de a contribui la creşterea valorii sociale a bunurilor materiale pe care le elaborează. Deosebit de interesante şi utile sînt cercetările de vîrf interdisciplinare, abordate de curînd şi în ţara noastră, privind elaborarea prin sinteză fină a unor preparate active pentru agricultură. Trecerea la o agricultură intensivă presupune o modificare substanţială a tehnologiilor de cultură a plantelor. Dezvoltarea prodigioasă a fiziologiei vegetale în ultima jumătate a secolului nostru a contribuit în mare măsură la consolidarea bazelor ştiinţifice ale agriculturii.

Urmare a indicaţiilor şi orientărilor primite din partea tovarăşului Nicolae Ceauşescu, secretar general al Partidului Comunist Român, cu ocazia vizitelor în institutul nostru, împreună cu tovarăşa academician doctor inginer Elena Ceauşescu, au început, cu un deceniu în urmă, şi în ţara noastră, respectiv în cadrul Institutului de Chimie Cluj-Napoca, cercetări complexe privind sinteza, condiţionarea şi aplicarea practică, în colaborare cu specialişti din agricultură, a regulatorilor de creştere a plantelor.

Descoperirea, în urmă cu peste cinci decenii, a primilor hormoni vegetali endogeni (auxine, giberiline) constituie un moment remarcabil în istoria ştiinţelor biochimice şi agricole. Foarte curînd după izolarea unor substanţe naturale de creştere, a fost sintetizată o serie de compuşi, cu structuri mai mult sau mai puţin asemănătoare cu acestea, care prezintă proprietăţi similare hormonilor naturali şi care de multe ori prezintă o activitate mai mare decît aceştia asupra creşterii plantelor. Astfel de compuşi nu se găsesc în ţesuturile plantelor şi, probabil, ar trebui să fie consideraţi analogi sintetici ai substanţelor naturale de creştere. Numărul regulatorilor de creştere sporeşte astăzi continuu, iar explozia informaţională din acest domeniu arată nu numai preocupările teoretice pentru astfel de compuşi, ci şi importanţa lor practică deosebită. În comparaţie cu pesticidele, dezvoltarea regulatorilor de creştere este încă în stadiu incipient, dar cei mai mulţi dintre specialişti îi consideră ca fiind compartimentul de agrochimicale cu cea mai rapidă dezvoltare; în curînd, folosirea lor practică în ţările avansate o va depăşi pe cea a erbicidelor.

Regulatorii de creştere a plantelor sînt compuşi cu structuri foarte variate, care în cantităţi extrem de mici modifică profund anumite procese fiziologice esenţiale din organismul plantelor. Termenul de fitohormoni sau hormoni ai plantelor, cînd este corect utilizat, se limitează la cei de proveniență naturală, pe cînd cel de regulatori de creştere a plantelor are o sferă mai largă, incluzîndu-i atît pe cei naturali, cît şi pe cei sintetici.

Referitor la existenţa în plante şi rolul specific al factorilor hormonali, trebuie menţionate descoperirile din primele decenii ale secolului al XX-lea datorate lui Boysen Jensen [1], Went şi Thimann [2], precum şi cele ale lui Kögel [3]. În evoluţia istorică a concepţiei despre regulatorii de creştere a plantelor, o etapă esenţială o constituie lucrările acestor înaintaşi privind izo-

Prof. dr. GHEORGHE MARCU şi dr. TEODORA PANEA, Institutul de Chimie, Cluj-Napoca.
Dr. TEODORA MARCU, Institutul Agronomic „Dr. PETRU Groza", Cluj-Napoca.

larea şi identificarea a două substanţe naturale cu rol important în creşterea şi dezvoltarea plantelor, aşa-numitele auxine: auxina a (acidul auxentriolic) şi auxina b (acidul auxenolonic (fig. 1, *a* şi *b*), iar mai tîrziu a încă unei substanţe active în acest sens, a heteroauxinei, care s-a dovedit a fi acidul 3-indolilacetic (fig. 1, *c*).

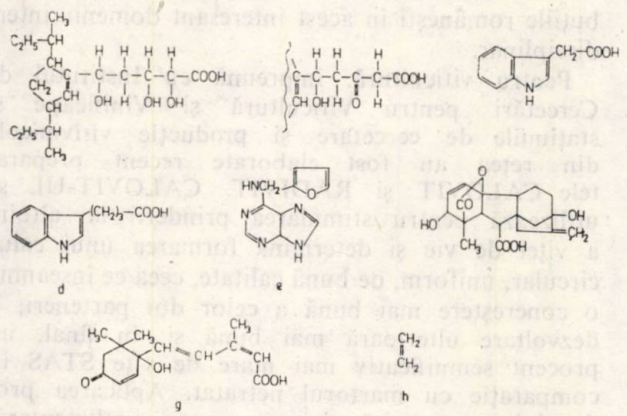


Fig. 1

Regulatorii de creştere a plantelor au atras foarte rapid atenţia generală, atît în domeniul cercetării ştiinţifice, cît şi în cel al aplicaţiilor practice imediate. Deşi la început efectele provocate de aceste substanţe au fost considerate drept curiozităţi teoretice, în scurt timp ele au deschis drumul aplicaţiilor practice, ceea ce a contribuit rapid la progresul ştiinţei în acest domeniu.

O clasificare pe baza afinităţii chimice şi a proprietăţilor biologice ale regulatorilor de creştere a plantelor delimitează cinci clase de astfel de compuşi: auxine, giberiline, citochinine, inhibitori şi etilenă [4] (fig. 1, *d*—*h*).

Mecanism de acţiune

Deoarece creşterea este un fenomen foarte complex, nu ne surprinde faptul că şi factorii care contribuie la controlul ei nu sînt mai puţin complecşi. Se disting trei grupe de astfel de factori: primul, şi cel mai evident dintre aceştia, îl constituie factorul de nutriţie, respectiv hrana. În al doilea grup intră factorii hormonali care controlează natura şi intensitatea creşterii diferitelor organe ale plantei. Al treilea grup îl reprezintă factorii ereditari care i-au parvenit plantei de la părinţi şi pe care biologii îi desemnează cu termenul de factori genetici.

Corespunzător cu diversitatea de efecte produse de regulatorii de creştere, explicaţia mecanismului lor de acţiune a fost diferit abordată. Cercetările mai vechi s-au ocupat, în special, de aspectele fiziologice ale mecanismului de acţiune a acestor substanţe, pe cînd cercetările mai noi au abordat mai mult aspectele biochimice, în special cele legate de activitatea diferitelor sisteme enzimatice ale celulei vegetale.

Mecanismul de acţiune a regulatorilor de creştere a plantelor la nivel molecular nu este elucidat, dar se presupune a fi diferit pentru fiecare dintre aceştia, datorită interacţiunilor multiple pe care le determină marea diversitate de structuri chimice cu organismele vii ale plantelor. Modul de acţiune şi efectul unui regulator de creştere asupra plantei sau părţilor ei poate să se schimbe în funcţie de varietatea plantei. Dar chiar şi aceeaşi varietate poate reacţiona diferit în funcţie de vîrsta ei, condiţiile de mediu, stadiul fiziologic al dezvoltării ei, precum şi în funcţie de starea ei de nutriţie. De aceea, ori de cîte ori se sugerează o regulă generală referitoare la modul de acţiune a unui anumit regulator, pot fi găsite unele excepţii.

În cazul auxinelor, care determină creşterea celulelor plantei, deşi s-au întreprins cercetări privind modul lor de acţiune începînd din deceniul al patrulea al secolului nostru, propunîndu-se o serie de teorii, mecanismul exact sau mecanismele implicate rămîn încă obscure. A.N.J. Heyn consideră că auxina creşte plasticitatea pereţilor celulei plantei, permiţîndu-i să reţină mai multă apă, ceea ce ar determina creşterea celulei. Deşi aceasta părea o teorie rezonabilă, ea nu a fost acceptată. O teorie mai recentă presupune că auxinele favorizează deplasarea ionilor de hidrogen prin membrane şi că aceşti ioni probabil acţionează asupra enzimelor existente în plante, în sensul activizării lor.

S-a constatat că giberilinele stimulează atît diviziunea celulelor, cît şi creşterea acestora, ca urmare a implicării în metabolismul acizilor nucleici (ARN, ADN). Cele mai multe dintre noile teorii presupun că giberilinele ar determina schimbări la nivelul genei, ceea ce duce la sinteze de noi enzime.

Citochininele care stimulează diviziunea celulară, probabil acţionează tot la nivelul genei.

Oamenii de ştiinţă, în general, sînt de acord că inhibitorii de creştere a plantelor au efecte antagoniste faţă de celelalte clase de regulatori, cauzînd inhibarea sau retardarea unor procese fiziologice sau biochimice în plante. Ei sînt o grupă mare de compuşi cu structuri şi acţiuni specifice, aşa că nu este posibil să se elaboreze, nici în termeni generali, o teorie comună privind mecanismul sau chiar locul lor de acţiune. În unele cazuri individualizate, s-a stabilit că inhibitorul respectiv reglează procesele de biosinteză ale acizilor nucleici prin inhibarea activităţii unor enzime (ribonucleaze) şi încorporarea aminoacizilor pentru formarea proteinelor specifice.

Date recente privind studiul mecanismului de acţiune a regulatorilor de creştere consideră că cele cinci clase de compuşi îşi exercită influenţa prin interacţiune, mod care depinde de concentraţie, deci proporţia lor controlează, de fapt, acţiunea lor [5]. Aceste date cu siguranţă vor ajuta explicarea influenţei unui regulator sintetic asupra schimbării proporţiei substanţelor naturale. Există deja cîteva moduri de acţiune propuse pentru fiecare tip de regulator cu argumente substanţiale pro şi contra. Însă locul primar de acţiune a regulatorilor de creştere a plantelor la nivel molecular rămîne nerezolvat. Sînt două motive principale

pentru această stare de lucruri, şi anume: fiecare regulator determină o mare varietate de efecte fiziologice şi cîteva dintre acestea sînt adesea similare.

Efecte şi avantaje

Deoarece natura chimică a regulatorilor de creştere a plantelor este foarte diferită, prepararea fiecăruia este o problemă specială. Ceea ce este însă comun tuturor acestor procese este faptul că substanţele active, odată obţinute prin diferite procedee de sinteză organică fină, trebuie să fie de înaltă puritate şi să fie riguros determinate analitic, atît înainte, cît şi după formulare, exigenţe legate de specificul acţiunii lor — în cantităţi foarte mici produc modificări esenţiale.

În elaborarea unor preparate cu eficienţă ridicată, o pondere deosebit de importantă o are cercetarea în faza de condiţionare, adică în etapa în care substanţa sau substanţele active se aduc într-o formă convenabilă pentru aplicare, fie direct, fie prin diluarea unor concentrate la locul de utilizare. Deoarece substanţele active au structuri şi proprietăţi foarte diferite, ele se condiţionează într-o multitudine de forme: pulberi solubile în apă, pulberi umectabile, paste solubile în apă, preparate granulate, concentrate emulsionabile, fumiganţi, aerosoli etc. Condiţionarea se realizează respectînd nişte principii mai mult sau mai puţin generale, dar de obicei formularea fiecărei substanţe active este o problemă nouă şi dificilă. Deoarece cadrul materialului nu permite să se abordeze aspecte privind prepararea şi condiţionarea unor regulatori de creştere a plantelor, în continuare se vor reda cîteva dintre efectele lor.

Cele mai moderne metode folosite în ştiinţa şi tehnica agricolă mondială acordă un loc important procedeelor de accelerare sau inhibare temporară a proceselor de creştere, dezvoltare şi metabolism cu ajutorul diferiţilor compuşi chimici. De curînd, omul a învăţat să mînuiască în folosul său regulatorii de creştere a plantelor. Alături de alte metode şi mijloace (crearea de soiuri, fertilizatori etc.), folosirea lor în practica agricolă contribuie în mare măsură la rentabilizarea şi modernizarea muncii în acest sector. Dintre principalele efecte pe care aceşti compuşi le determină, se amintesc: obţinerea unor sporuri considerabile de producţie, îmbunătăţirea calităţii produselor agricole, creşterea conţinutului în principii active, reducerea pierderilor în timpul depozitării produselor agricole, realizarea pe cale chimică a unor operaţii manuale costisitoare [6]. Statistici recente arată că în ultimele 2—3 decenii aplicarea lor practică a devenit o necesitate în tot mai multe ţări ale lumii. O serie de firme de renume pun la dispoziţia agriculturii o gamă largă de preparate de regulatori pentru cele mai diverse aplicaţii.

În cadrul activităţii de cercetare complexă care se desfăşoară de peste un deceniu la Institutul de Chimie din Cluj-Napoca, în colaborare cu specialişti din agricultură, s-a preparat o serie de regulatori de creştere [7—40], elaborîndu-se 16 preparate comerciale pentru viticultură, pomicultură, legumicultură şi plante tehnice. Testările biologice în cîmpuri experimentale, precum şi verificările în condiţii de producţie pe suprafeţe mari de pe cuprinsul întregii ţări s-au efectuat de către unităţile specializate ale Academiei de Ştiinţe Agricole şi Silvice şi Ministerului Educaţiei şi Învăţămîntului în strînsă colaborare cu chimiştii clujeni.

În cele ce urmează, se redau cîteva dintre contribuţiile româneşti în acest interesant domeniu interdisciplinar.

Pentru viticultură, împreună cu Institutul de Cercetări pentru Viticultură şi Vinificaţie şi staţiunile de cercetare şi producţie vitivinicole din reţea au fost elaborate recent preparatele CALOVIT şi RADIVIT. CALOVIT-UL se utilizează pentru stimularea prinderii la altoire a viţei de vie şi determină formarea unui calus circular, uniform, de bună calitate, ceea ce înseamnă o concreştere mai bună a celor doi parteneri, o dezvoltare ulterioară mai bună şi, în final, un procent semnificativ mai mare de viţe STAS în comparaţie cu martorul netratat. Aplicarea produsului nu necesită nici o operaţie suplimentară, el introducîndu-se în apa de hidratare, în care se imersează butaşii altoiţi înainte de parafinare. Dacă butaşii au rezerve corespunzătoare, după scoaterea de la forţare ei pot fi trataţi bazal cu unul din preparatele RADIVIT soluţie sau pudră, în vederea formării unui sistem radicular de calitate mai bună. Tot pentru viticultură, cercetări în curs de efectuare urmăresc elaborarea şi a altor preparate, cum ar fi cele pentru prinderea mai bună la plantare a viţei de vie, pentru cîrnitul, respectiv copilitul viţei de vie, precum şi cele pentru creşterea rezistenţei la ger a acestei plante.

Pentru pomicultură, împreună cu Institutul de Cercetare şi Producţie Pomicolă Piteşti — Mărăcineni şi staţiunile de cercetare şi producţie pomicolă din reţea s-au elaborat următoarele preparate: RELACO, NORCHIM, RODOVIS şi RADI-STIM.

Produsul RELACO este o pastă tip balsam care se recomandă pentru o mai bună vindecare a rănilor pomilor şi împotriva creşterii lăstarilor lacomi. Este omologat pînă în prezent în pomicultură pentru seminţoase (măr şi păr); cercetări în curs de efectuare urmăresc extinderea utilizării lui în pomicultură la sîmburoase, precum şi în domeniul silviculturii. Este cunoscut faptul că la tăierile pomilor rezultă numeroase răni pe suprafaţa cărora apar crăpături. Prin aceste răni pomul se deshidratează şi prin ele pot pătrunde diferiţi agenţi patogeni, care-l pot îmbolnăvi. De asemenea, ca urmare a tăierilor de întindere sau corecţie a pomilor, care constau în reducerea înălţimii pomilor şi/sau rărirea (scurtarea) şarpantelor din coroană, rezultă numeroşi lăstari lacomi în jurul tăieturilor, mai ales pe ax şi la baza şarpantelor. Îndepărtarea acestor creşteri necesită un consum mare de muncă, ceea ce ridică costul lucrărilor. În plus, existenţa lăstarilor lacomi în coroana pomilor înseamnă consum inutil de substanţe nutritive care ar putea fi canalizate de pom spre diferenţierea mugurilor şi a creşterilor vegetative utile, precum şi îngreunarea tratamentelor fitosanitare

asemenea, obținerea unor fructe de calitate mai slabă, datorită umbririlor: fructe necolorate, mai sărace în substanță uscată și mai puțin pretabile la păstrare. Pentru reducerea sau eliminarea acestor neajunsuri și creșterea unor livezi cu pomi mai sănătoși, se recomandă aplicarea produsului RELACO, care, datoriță substanțelor de protecție naturală pe care le conține, precum și a componentelor antifungice și bactericide, conferă o bună rezistență la atacul diferiților agenți patogeni. În plus, față de un simplu protector fizic (exemplu, vopsea de ulei), pe lîngă pelicula-film pe care o formează, produsul RELACO, prin conținutul în substanțe inhibitoare, împiedică creșterea lăstarilor în jurul tăieturi.

NORCHIM a fost avizat pînă în prezent pentru normarea încărcăturii la măr, soiul Golden Delicios, soi cu tendință de rodire bianuală, și pentru prevenirea căderii fructelor înaintea recoltării la măr, soiurile Jonathan și Starkrimson, precum și la păr, soiul Curè. Cercetări în curs de efectuare urmăresc extinderea produsului NORCHIM și la alte specii și soiuri. Dintre avantajele utilizării acestui produs se menționează: reducerea alternanței de rodire a pomilor, prin obținerea de recolte de fructe constante de la un an la altul. De asemenea, îmbunătățirea calității fructelor, prin creșterea lor în greutate, colorare mai bună și îmbunătățirea calităților gustative, fapte care determină creșterea cantității de fructe ce se valorifică la grupele de calitate „extra" și a I-a. Se mai remarcă, totodată, menținerea vigorii pomului și asigurarea unui just echilibru între creșterea vegetativă și fructificare. Avîndu-se în vedere și reducerea cu 75—100% a cantității de fructe care cad înaintea recoltării, aplicarea NORCHIM aduce avantaje economice considerabile.

Preparatul RODOVIȘ se folosește pentru stimularea legării de rod la vișin. După cum se știe, problemele legate de polenizare sînt destul de acute la specia vișin, ca urmare a înfloririi timpurii și a faptului că multe varietăți sînt nefertile prin autopolenizare. Aceste neajunsuri pot fi în parte învinse prin folosirea preparatului RODOVIS; se remarcă obținerea unor sporuri însemnate de producție și de fructe de calitate superioară.

Produsul RADI-STIM se folosește pentru înmulțirea rapidă a plantelor care se propagă pe cale vegetativă prin butași, inclusiv a microbutașilor obținuți prin culturi de țesuturi „in vitro". Aplicarea lui corectă determină obținerea următoarelor avantaje: înrădăcinarea mai rapidă, procent mai mare de butași înrădăcinați, un sistem radicular de calitate superioară (număr mediu de rădăcini/butaș mai mare, lungime medie a rădăcinilor mai mare), ceea ce duce la o mai bună dezvoltare ulterioară a plantelor. Datorită compoziției complexe, butașii sînt protejați pe perioada calusării și a emiterii rădăcinilor împotriva atacurilor diferiților agenți patogeni, reducîndu-se astfel mortalitatea produsă de mucegaiuri. Tot pentru pomicultură este în curs de elaborare produsul ANTIDRAJ, destinat distrugerii drajonilor la speciile unde aceștia deranjează, un preparat pentru o mai bună prinr dere a puieților, arborilor, arbuștilor, copacilomaturi etc. la plantare, precum și o pastă de altoit cu stimulatori.

În ceea ce privește legumicultura, în colaborare cu Institutul de Cercetări pentru Legumicultură și Floricultură Vidra și unitățile de specialitate din rețea, s-a elaborat produsul REVITAL, pentru răsaduri. La repicarea și plantarea răsadurilor plantelor ierboase de seră, solar și cîmp, de legume, flori și stoloni de căpșuni, se recomandă utilizarea preparatului REVITAL. El reduce perioada de șoc la plantare, permițînd plantelor să pornească mai repede în vegetație. Aplicat în faze foarte timpurii de vegetație (2—3 frunze adevărate), el accelerează și intensifică creșterea sistemului de rădăcini secundare, care au rol în procesele de absorbție a apei și substanțelor nutritive. Aplicat și folial în timpul vegetației, el determină intensificarea metabolismului plantei, dezvoltarea mai bună cu creșterea vigurozității acesteia, ceea ce se răsfrînge favorabil asupra producției finale. Pe lîngă creșterea cantitativă și calitativă a producției agricole și obținerea unei recolte mai precoce, el determină și creșterea rezistenței la diferite boli, precum și la temperaturi extreme. La unele specii utilizarea lui marchează o lăstărire mai abundentă și o inducție florală suplimentară.

Tot pentru legumicultură, în scopul stimulării legării de rod la diferite legume în condiții nefavorabile pentru polenizare (grad mare de nebulozitate, diferențe mari de temperatură între zi și noapte, etc.), pentru unele legume din familia *Solanaceae* s-au elaborat cîteva preparate specifice. Astfel, pentru ardei (*Capsicum annuum*) s-au preparat produsele SOLEX și LEGAREX, primul pentru ardeiul din spații protejate, iar cel de-al doilea pentru ardeiul din cîmp. Preparatele VIFAREX și RODOLEG pentru pătlăgelele vinete (*Solanum melongena*) din spații protejate, respectiv de cîmp, și preparatul TOMATO-STIM, pentru pătlăgelele roșii (*Lycopersicum esculentum*) din seră, solar și timpurii, în cîmp. Pentru familia *Leguminoasae*, respectiv pentru stimularea legării de rod la fasolea verde pentru păstăi (*Phaseolus vulgaris*), s-a elaborat produsul FAVEREX. La toate aceste legume, în urma tratamentelor se obțin sporuri considerabile de producție, fructe de calitate superioară și precocitate în ceea ce privește maturarea fructelor.

Merită subliniat faptul că în cadrul unei tehnologii complexe pentru aceeași plantă se pot aplica tratamente la faza de răsad cu REVITAL și apoi tratamente la faza de floare cu unul din preparatele: SOLEX, LEGAREX, VIFAREX, RODOLEG, TOMATO-STIM sau FAVEREX, tratamente care determină obținerea unor sporuri de producție mult mai mari comparativ cu martorul netratat sau separat numai cu unul sau numai cu altul dintre produse.

În preocupările institutului a intrat și obținerea unui produs pentru păstrarea produselor agricole. În acest sens s-a elaborat împreună cu Institutul

prin împiedicarea pătrunderii soluției în interiorul coroanei pomilor. Lăstarii lacomi determină, de de Cercetare și Cultură a Cartofului Brașov, Institutul de Cercetări pentru Legumicultură și Floricultură Vidra, Institutul de Cercetări pentru Cultura și Industrializarea Sfeclei de Zahăr Fundulea și unitațile specializate din rețea, produsul INHIBITOR-M — un produs sistemic ce se administrează folial, în cîmp, în timpul vegetației. El previne sau reduce pierderile în substanță uscată și în apă; la produsele agricole, pe perioada depozitării, previne încolțirea cartofilor, a cepei, a usturoiului, a rădăcinoaselor etc. Folosirea lui duce la creșterea conținutului de zahăr al sfeclei, împiedicînd scăderea lui pînă la prelucrare. Deoarece tratamentele se efectuează în cursul perioadei de vegetație, în cultură, nu mai sînt necesare tratamente ulterioare în timpul depozitării. Cercetări în curs de efectuare arată că produsul INHIBITOR-M mărește conținutul în principii active al plantelor medicinale (alcaloizi, uleiuri volatile etc.), crescîndu-le astfel valoarea; de asemenea, realizează cîrnitul și copilitul viței de vie, tutunului, crizantemelor, cositul gazonului etc., înlocuind sau reducînd astfel unele operații manuale costisitoare. Pe lîngă păstrarea cantitativă și calitativă a valorii nutritive a produselor agricole, respectiv a principalilor lor constituenți (amidon, proteine, zaharuri, vitamine, etc.), pe perioada păstrării, folosirea corespunzătoare a INHIBITORULUI-M determină și obținerea de sporuri de producție.

Concluzii

Cercetările efectuate în institut, în domeniul regulatorilor de creștere a plantelor, constituie un pas înainte pentru țara noastră privind elaborarea, condiționarea și utilizarea unor preparate active pentru agricultură. Aceste cercetări se vor amplifica în viitor avînd în vedere posibilitățile teoretice și practice pe care le oferă acest domeniu interdisciplinar.

Bibliografie

1. BOYSEN JENSEN, P. „Grawth Hormones in Plants", McGraw-Hill Book Co. Inc., 1936.
2. WENT, F. W. și THIMANN, K. V. „Phytohormones. Experimental Biology Monographs". Macmillan și Co,. 1937.
3. KÖGEL, F., Wirkstoffprinzy und Pflanzenwachstum, Naturwissenschaften, 25, 1937, p. 465.
4. AUDUS, L. J. „Plant Growth Substances", Interscience Publyshers, Inc., New York, 1963.
5. NICKELL, L. G. Chem. Eng. 9, 1978, p. 1.
6. NICKELL, L. G. „Plant Growth Regulators", Springer Verlag, 1982.
7. ȘUTA, V., GIUREA, M., TERDIC, M. CHIRIAC, A., ȚIGĂNUȘ, L., PASNICU, V., PANEA, T. și IORDACHE, C. Abstracta, Phytopathologie Congres München, 1, 1978.
8. PANEA, T. și TERDIC, M. Brevet R.S.R. nr. 72384, 1979.
9. TERDIC, M. și PANEA, T. Brevet R.S.R. nr. 72388, 1979.
10. PANEA, T. și TERDIC, M. Brevet R.S.R. nr. 72389, 1979.
11. PANEA, T. și TERDIC, M. Brevet R.S.R. nr. 72393, 1979.
12. TERDIC, M. și PANEA, T. Brevet R.S.R. nr. 72427, 1979.
13. SIMIONESCU, I., MARCU, T. și PANEA, T. Bull. Inst. Agr. Cluj, 34, 1980, p. 53.
14. PANEA, T. și SIMION, M. Brevet R.S.R., nr. 76540, 1980.
15. PANEA, T. și TERDIC, M. Brevet R.S.R., nr. 77271, 1980.
16. PANEA, T., SIMION, M. și NICOARĂ, D. Brevet R.S.R., nr. 77879, 1981.
17. PANEA, T., SIMION, M. și NICOARĂ, D. Brevet R.S.R. nr. 78302, 1981.
18. PANEA, T., MORAR, M., NICOARĂ, D. și MIRON, V. Brevet R.S.R. nr. 80352, 1982.
19. PANEA, T., SIMION, M. și NICOARĂ, D. brevet R.S.R. nr. 80369, 1982.
20. HERA, C., MARCU, T., TOLEA, F., PANEA, T. și MORAR, G. Contribuții șt în chim. 39, 1983.
21. ȘUTA, V., GIUREA, M., TERDIC., CHIRIAC, A., ȚIGĂNUȘ, L., PASNICU, V., PANEA, T. și IORDACHE, C. Lucrările susținute la a 8-a Conf. Nat. de Prot. Plantelor, Iași 1983.
22. PANEA, T., MORAR, M., BUCUR, E., MARCU, T. și PAȘCALĂU, V. Brevet R.S.R. nr. 84822, 1984.
23. PANEA, T., MORAR, M., BUCUR, E., MARCU, E. și PAȘCALĂU, V. Brevet R.S.R., nr. 85394, 1984.
24. PANEA, T., MORAR, M. și NICOARĂ, D. Brevet R.S.R. nr. 84913, 1984.
25. PANEA, T. și MORAR, M. Brevet R.S.R. nr. 85730, 1984.
26. MUREȘAN, S., DONESCU, V. și PANEA, T. Analele ICPC, 14, 1984, p. 187.
27. STAN F., COTROBAÍ, M. și PANEA, T. Sci. Tech. Fromid; nr. 1, 1984, p. 171.
28. ROTARU, G., FILIPESCU, G., CONSTANTINESCU, S., RATEA, E. și PANEA, T. Igiena, 34, 1985, p. 217.
29. WAGNER, S., OPRIȚA, V. și PANEA, T. Acta Horticultural, 1969, 1985.
30. PANEA, T., MORAR, M., MARCU, T., BUCUR, E. și PAȘCALĂU, V. Actualități în biochimie, 130, 1985.
31. BUCUR, E., PANEA, T. și ROVENTA, I. Analele ICPP 19, 260, 1986.
32. PANEA, T. MARCU, T., MORAR, M., SIMIONESCU I. și UNGUR, I. Progrese în cercetarea biochimică, 138, 1986.
33. MORAR, M., PANEA, T., STAN, S., BUCUR, E. și FABIAN, G. Brevet R.S.R. 96550, 1986.
34. BUCUR, E., FABIAN, G., PANEA, T. și MORAR, M. Lucrare nepublicată.
35. PANEA, T., STAN, S., MORAR, M., COSTEA, A. și UNGUR, I. Brevet R.S.R. 94097, 1986.
36. PANEA, T., STAN, S. și UNGUR, I. Lucrare nepublicată.
37. PANEA, P., OPREA, S., MORAR, M. și UNGUR, I. Brevet R.S.R. nr. 93703, 1987.
38. PANEA, T., BĂNICĂ, G., BENGULESCU, I. și SOCIU, S. Brevet R.S.R. nr. 94097, 1987.
39. BĂNICĂ, G., PANEA, T., BENGULESCU, I., PLAPȘA, A. și SOCIU S. Brevet R.S.R. nr. 94098, 1987.
40. PANEA, T. și MORAR, M. Realizări biochimice 142, 1987.

Intrat în redacție: 22.IX.1988

OCTAVIAN FLOAREA
MIHAELA MIHAI

Optimizarea filtrării

IV. Determinarea condițiilor optime de funcționare a filtrelor-presă

C.Z.: 681.5'019.23:66.067.1

Lucrarea propune o metodă pentru stabilirea performanțelor filtrelor presă, nuce și cu elemente verticale bazată pe maximizarea beneficiului aparent al unui ciclu de filtrare. Rezultatele simulărilor au evidențiat domeniile de utilizare economică a acestor tipuri de utilaje și posibilitățile de intensificare a filtrării. De asemenea, s-a analizat influența principalilor parametri ai filtrării asupra performanțelor utilajelor și s-a subliniat clasa de precizie cu care trebuie determinați pentru a evita sub-sau supra-dimensionări ale filtrelor.

The paper proposes a method for the determination of the performances of pressure filters, nutsch filters and filters with vertical elements. The method is based on the maximizing of the apparent advantages of a filtration cycle. The results of the simulations rendered evident the fields of application for these types of equipment and the possibilities of intensifying the filtration. The influence of the main filtration parameters on the performances of the equipment was also analysed and the degree of accuracy is given for the determination of these parameters in order to avoid the under, or over- dimensioning of the filters.

В работе предлагается метод установления лучших возможностей работы фильтр-прессов, нутч-фильтров с вертикальными элементами, основанный на максимизации кажущейся прибыли за один цикл фильтрования. Результаты этого симулирования выявили области экономического применения этого типа оборудования и возможности интенсификации фильтрования. Проанализировано также влияние главных параметров фильтрования на возможности работы аппаратов и подчёркнут класс точности который должен соблюдаться при их определении во избежание принятия слишком или недостаточно больших значений при расчёте фильтров.

În lucrarea [1] a fost propusă o metodă pentru determinarea condițiilor optime de funcționare, adică a cantității de suspensie care se prelucrează și a diferenței de presiune la care se operează, în condițiile beneficiului maxim, pe un filtru existent. Aplicarea și verificarea metodei s-au făcut utilizînd ca exemplu filtrele rotative. Prin simulare, s-au delimitat condițiile optime de operare și natura suspensiilor indicate pentru prelucrare pe acest tip de utilaj. Rezultatele obținute, prin importanța lor practică, au determinat extinderea metodei și pentru studiul condițiilor optime de funcționare a filtrelor-presă.

Filtrele-presă sînt apreciate ca utilaje compacte, ieftine, flexibile în operare, ușor de deservit, dar cu funcționare discontinuă, cu timpi mari auxiliari pe un ciclu de filtrare, cu spălare defectuoasă a precipitatului rezultat și consum specific ridicat de pînză filtrantă. Avantajele evidente ale acestui tip de utilaj au orientat cercetarea spre atenuarea dezavantajelor enumerate. Astfel, mecanizarea și automatizarea operațiilor auxiliare ale unui ciclu de filtrare au micșorat substanțial durata acestei faze, spălarea precipitatului prin tehnica „spălării integrale" a redus consumul specific de lichid de spălare și a îmbunătățit calitatea precipitatului, iar „pîslele" din materiale sintetice au atenuat, în ultimii ani, consumul de pînză filtrantă.

Simulările făcute cu modelul prezentat în lucrarea [1] au condus la informații referitoare la domeniile de utilizare a filtrelor-presă și la posibilitățile de intensificare a filtrării. Astfel, influența costului operației de separare asupra condițiilor optime de operare analizată în figurile 1 și 2 demonstrează că operarea acestui utilaj este influențată de valoarea produselor, precipitat sau filtrat, care rezultă pe filtru. Cu cît se obțin produse mai scumpe, cu atît diferența de presiune la care se operează și volumul de suspensie prelucrat pe un ciclu de filtrare sînt mai mari. Costul operației este limitat de diferența de presiune prea mare care rezultă pentru funcționarea utilajului și de durata prelungită a ciclului de filtrare, în condițiile beneficiului maxim al activității. Acest tip de utilaj, după cum se observă, este indicat pentru prelucrarea suspensiilor din care rezultă și precipitate ieftine. Filtrele-presă se pot confecționa din fontă, uneori elementele filtrante sînt executate din

Prof. dr. ing. OCTAVIAN FLOAREA și dr. ing. MIHAELA MIHAI, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.

lemn, şi din acest motiv sînt foarte ieftine în comparaţie cu acelaşi tip de utilaj confecţionat din oţel inoxidabil. Aşa cum s-a arătat în lucrarea [2], filtrele-presă fabricate din fontă sînt de peste patru ori mai ieftine decît acelea fabricate din oţel inoxidabil. Această diferenţă se resimte în performanţele utilajelor confecţionate din materiale diferite. Astfel, la acelaşi cost al filtrării, pe filtrele confecţionate din oţel inoxidabil se lucrează la o diferenţă de presiune mai mare (de aproximativ trei ori în cazul analizat în figurile 1 şi 2) decît pe filtrele executate din fontă, în schimb deosebirile dintre volumele specifice de filtrat nu sînt prea mari. La aceeaşi arie şi volum de filtrat obţinut, costul operării pe filtrul executat din oţel inoxidabil este mai mic decît pe filtrul executat din fontă. Rezultatul este surprinzător, dar justificat, deoarece filtrele executate din oţel inoxidabil lucrează la o diferenţă de presiune mai mare, care reduce substanţial timpul de filtrare. Avantajul operării la diferenţe de presiuni mari se reduce în cazul precipitatelor compresibile. Aşa cum se indică şi în figurile 3—6, creşterea gradului de compresibilitate al precipitatului reduce mult diferenţa de presiune şi, implicit, volumul de filtrat care se obţin pe un ciclu de filtrare, în timp ce costul

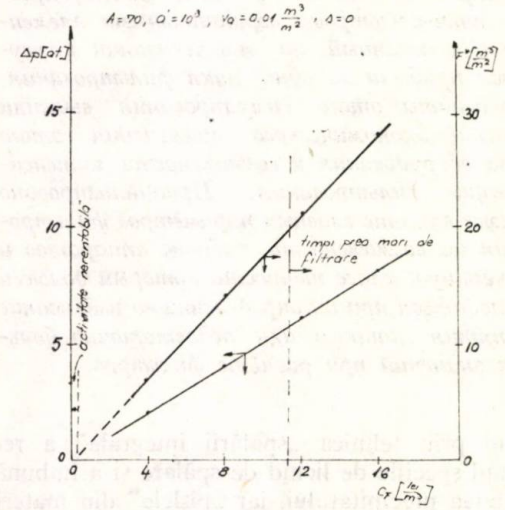


Fig. 1. Dependenţa mărimilor Δp şi F^* de costul c_F pentru filtre-presă confecţionate din fontă.

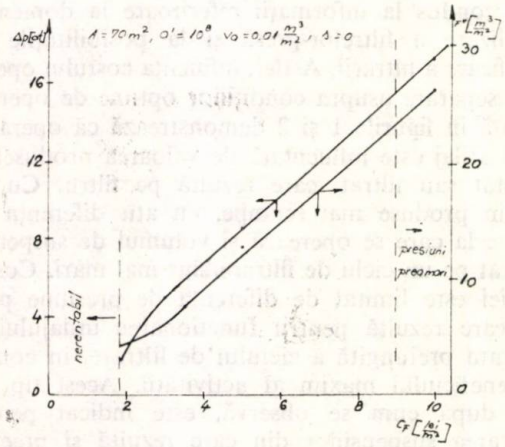


Fig. 2. Dependenţa mărimilor Δp şi F^* de costul c_F pentru filtre-presă confecţionate din oţel inoxidabil.

operaţiei creşte foarte mult; la limita rentabilităţii, adică în condiţiile în care beneficiul activităţii este zero (fig. 4 şi 6), costul operării creşte exponenţial cu factorul *s*. Deşi prelucrarea suspensiilor pe filtrele confecţionate din fontă este mai scumpă decît pe filtrele din oţel inoxidabil, costul operaţiei la limita

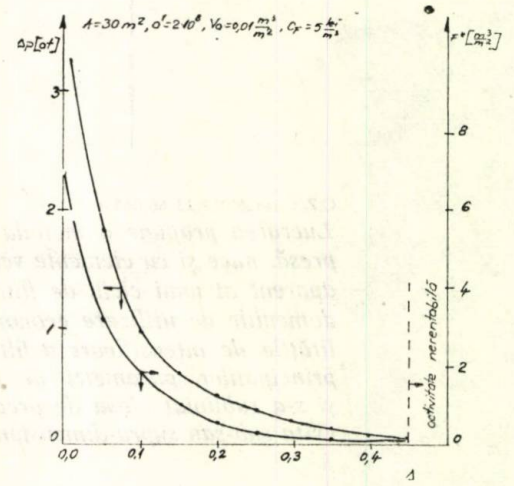


Fig. 3. Dependenţa mărimilor Δp şi F^* de gradul de compresibilitate al precipitatului pentru filtre confecţionate din fontă.

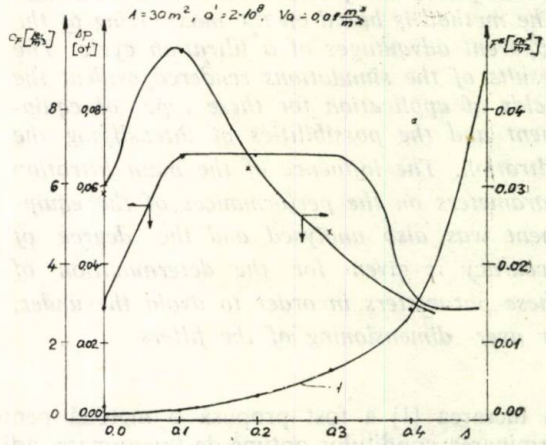


Fig. 4. Dependenţa mărimilor Δp, F^* şi c_F de gradul de compresibilitate al precipitatului pentru filtre-presă confecţionate din fontă, la limita rentabilităţii:
1 — curba c_F.

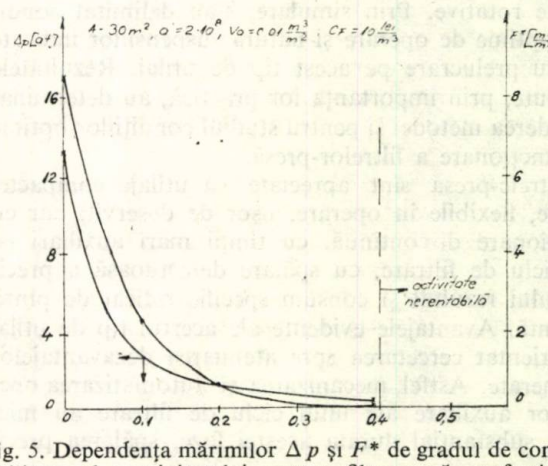


Fig. 5. Dependenţa mărimilor Δp şi F^* de gradul de compresibilitate al precipitatului pentru filtre-presă confecţionate din oţel inoxidabil.

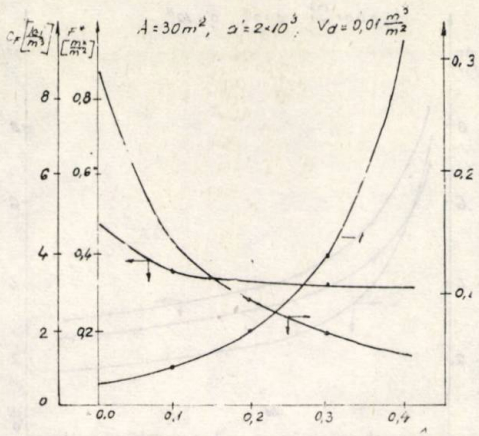


Fig. 6. Dependența mărimilor Δp, F^* și c_F de gradul de compresibilitate al precipitatului pentru filtre-presă confecționate din oțel inoxidabil:
1 — curba c_F.

rentabilității este mai mare pe filtrele executate din oțel inoxidabil decît pe acelea din fontă, ceea ce înseamnă că filtrarea din care rezultă produse utile foarte ieftine nu poate fi făcută decît pe filtrele din fontă. De asemenea, pe aceste filtre se prelucrează mult mai ieftin precipitate foarte compresibile ($s > 0{,}4$).

Dependența performanțelor filtrului de gradul de filtrabilitate al precipitatului este la fel de interesantă. La limita rentabilității (fig. 7 și 9) diferențele de presiune la care se operează cresc mult cu creșterea valorii constantei a', concomitent cu costul operării, atît pentru filtrele fabricate din fontă, cît și pentru acelea fabricate din oțel inoxidabil, dar performanțele filtrelor confecționate din materiale scumpe sînt cu un ordin de mărime mai mari decît ale filtrelor confecționate din materiale ieftine.

La cost constant al operației (fig. 8 și 10), performanțele filtrelor și parametrii de operare sînt cu atît mai mari valoric cu cît se lucrează în condiții mai depărtate de limita rentabilității.

Valoarea suprafeței de filtrare influențează diferența de presiune la care se operează și volumul specific de filtrat obținut, după cum se relevă figurile în 11—14. Cu creșterea suprafeței de filtrare, diferența

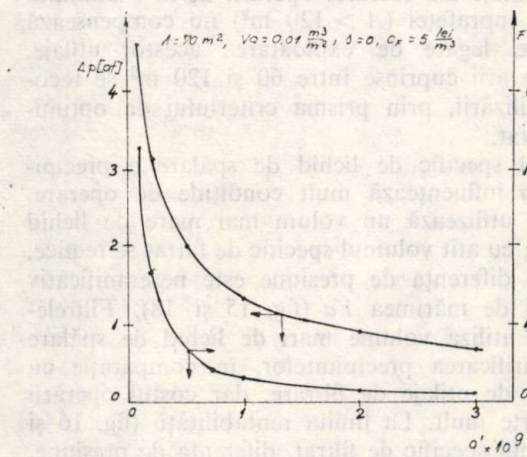


Fig. 7. Dependența mărimilor Δp și F^* de gradul de filtrabilitate al precipitatului pentru filtre-presă confecționate din fontă.

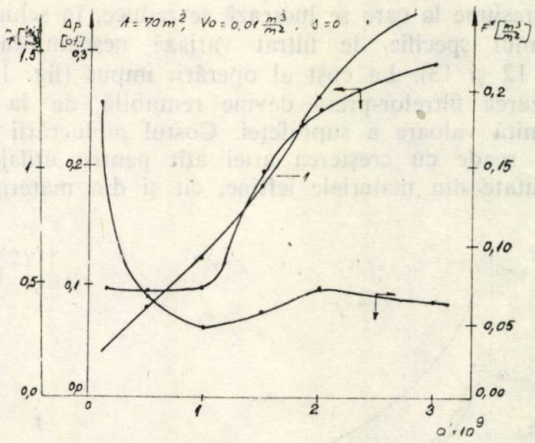


Fig. 8. Dependența mărimilor Δp, F^* și c_F de gradul de filtrabilitate al precipitatului pentru filtre-presă confecționate din fontă, la limita rentabilității:
1 — curba c_F.

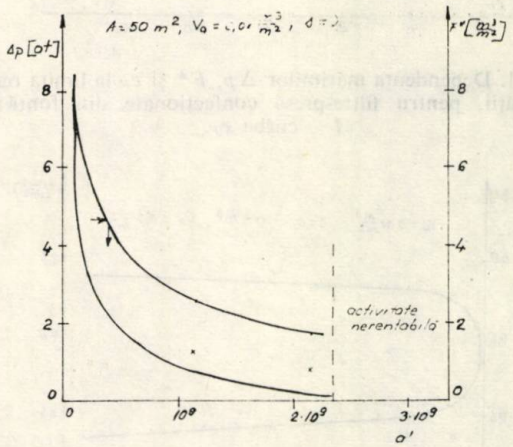


Fig. 9. Dependența mărimilor Δp, și F^* de gradul de filtrabilitate al precipitatului pentru filtre confecționate din oțel inoxidabil.

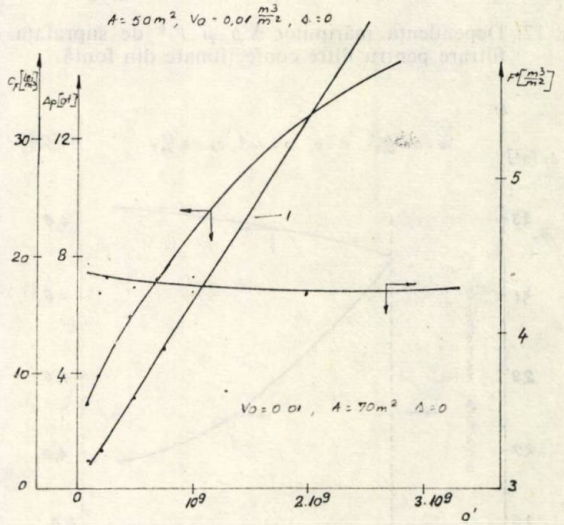


Fig. 10. Dependența mărimilor Δp, F^* și c_F de gradul de filtrabilitate al precipitatului pentru filtre-presă confecționate din oțel inoxidabil la limita rentabilității:
1 — curba c_F.

de presiune la care se lucrează se reduce, în schimb volumul specific de filtrat variază nesemnificativ (fig. 12 şi 13). La cost al operării impus (fig. 12), utilizarea filtrelor-presă devine rentabilă de la o anumită valoare a suprafeţei. Costul prelucrării pe filtre scade cu creşterea ariei atît pentru utilajele executate din materiale ieftine, cît şi din materiale

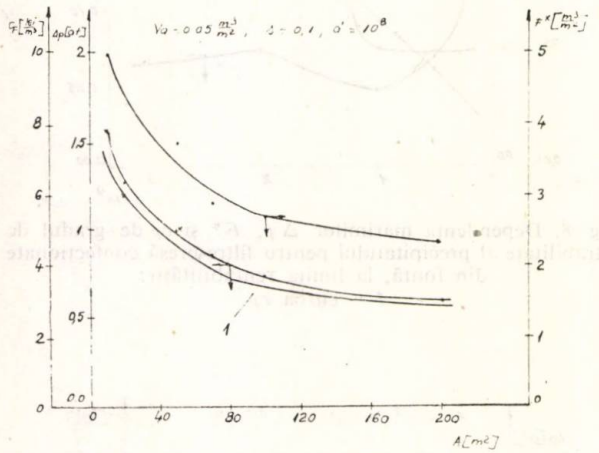


Fig. 11. Dependenţa mărimilor Δp, F^* şi c_F la limita rentabilităţii, pentru filtre-presă confecţionate din fontă:
1 — curba c_F.

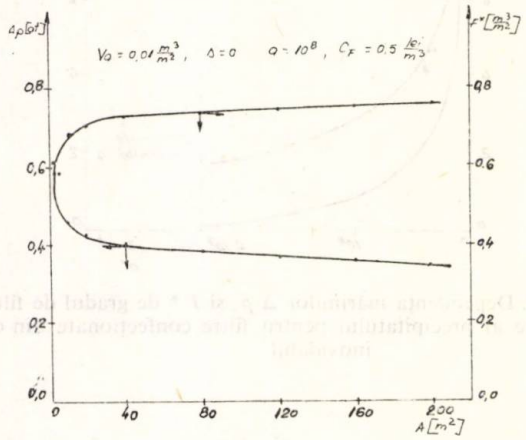


Fig. 12. Dependenţa mărimilor Δp şi F^* de suprafaţa de filtrare pentru filtre confecţionate din fontă.

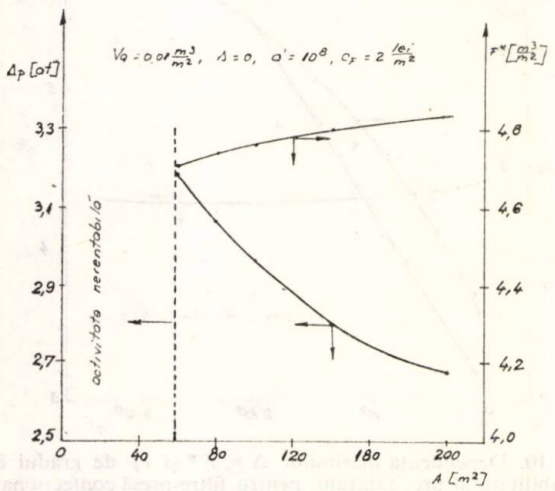


Fig. 13. Dependenţa mărimilor Δp şi F^* de suprafaţa de filtrare pentru utilaje confecţionate din oţel inoxidabil.

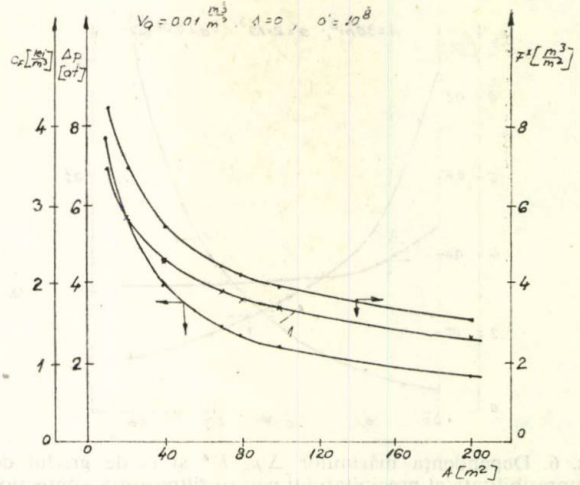


Fig. 14. Dependenţa mărimilor Δp, F^* şi c_F de suprafaţa de filtrare la limita rentabilităţii, pentru filtre-presă confecţionate din oţel inoxidabil:
1 — curba c_F.

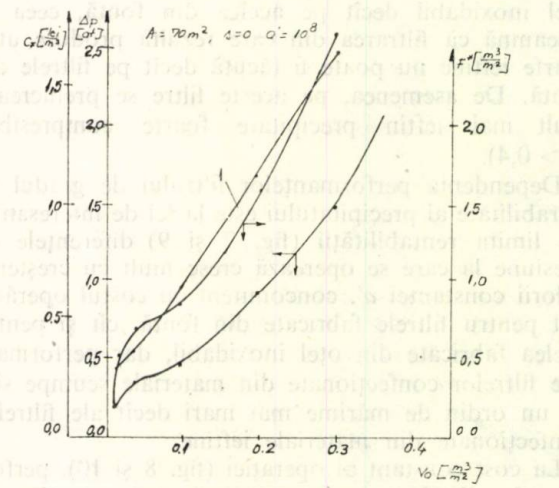


Fig. 15. Dependenţa mărimilor Δp, F^* şi c_F de volumul specific de lichid de spălare la limita rentabilităţii, pentru filtre-presă confecţionate din fontă:
1 — curba c_F.

scumpe. Utilizarea filtrelor cu arii mici nu este economică, dar nici operarea pe filtre cu suprafaţă foarte mare nu este recomandată, deoarece reducerile nesemnificative ale costului operării de la o anumită valoare a suprafeţei ($A > 120$ m^2) nu compensează dificultăţile legate de exploatarea acestor utilaje. Filtrele cu arii cuprinse între 60 şi 120 m^2 se recomandă utilizării, prin prisma criteriului de optimizare adoptat.

Volumul specific de lichid de spălare a precipitatului *Va* influenţează mult condiţiile de operare. Cu cît se utilizează un volum mai mare de lichid de spălare, cu atît volumul specific de filtrat se reduce, în schimb diferenţa de presiune este nesemnificativ influenţată de mărimea *Va* (fig. 15 şi 18). Filtrele-presă pot utiliza volume mari de lichid de spălare pentru purificarea precipitatelor, în comparaţie cu alte tipuri de utilaje de filtrare, dar costul operării creşte foarte mult. La limita rentabilităţii (fig. 16 şi 17), volumul specific de filtrat, diferenţa de presiune, costul operării cresc mult cu volumul specific *Va*. Valoarea acestui parametru este limitată în cazul filtrelor executate din oţel inoxidabil, deoarece de

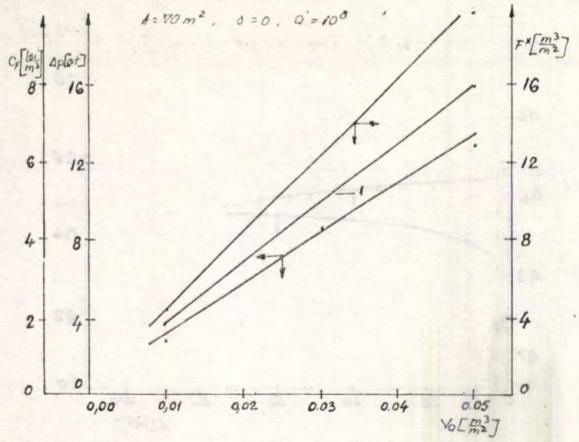


Fig. 16. Dependența mărimilor Δp și F^* de suprafața filtrului pentru filtre confecționate din fontă.

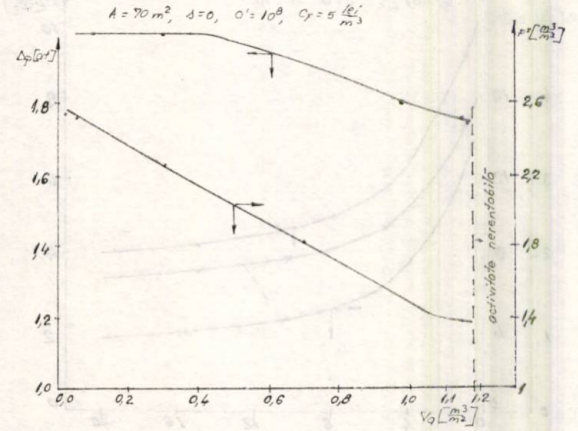


Fig. 17. Dependența mărimilor Δp, F^* și c_F de volumul specific de lichid de spălare pentru filtre confecționate din fontă la limita rentabilității:
1 — curba c_F.

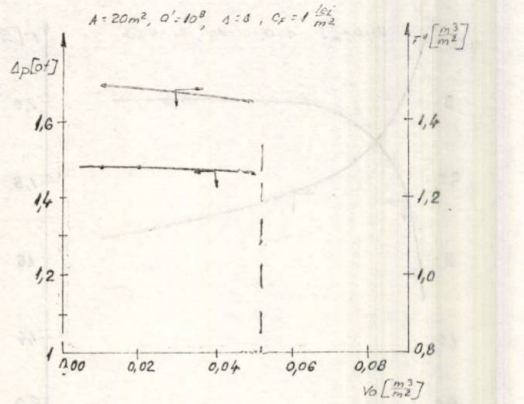


Fig. 18. Dependența mărimilor Δp și F^* de volumul specific de lichid de spălare pentru filtre confecționate din fontă.

la o anumită valoare rezultă diferențe de presiune prea mari în operare. Spălarea precipitatelor greu filtrabile și/sau compresibile nu este recomandat să se efectueze pe filtre, deoarece costul c_F și durata filtrării cresc foarte mult, așa cum demonstrează și datele prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

INFLUENȚA SPĂLARII PRECIPITATULUI ASUPRA PERFORMANȚELOR UTILAJULUI PENTRU PRECIPITATE COMPRESIBILE ȘI/SAU GREU FILTRABILE

$A = 10m^2$, $a = 10°$, filtru confecționat din inox

Nr. crt.	Va, m³/m²	s	c_F, lei/m³	F, m³ m²	Δp, at	τ_f, s
1	0,00	0,60	35,00	0,55	0,51	2 119
2	0,10	0,60	800,00	0,02	0,13	669 851

Determinarea condițiilor optime de funcționare a filtrelor-nuce și a filtrelor cu elemente verticale

Corelările de prețuri de achiziție ale diferitelor tipuri de filtre utilizate în practica industrială și suprafața lor prezentate în lucrare [1] au demonstrat că, la suprafață egală, prețul filtrelor-nuce este comparabil cu al filtrelor cu elemente verticale. În funcția obiectiv, beneficiul aparent al operației pe un ciclu, contribuția amortizării va fi aproximativ aceeași, și la consumuri energetice comparabile rezultatele se vor utiliza atît la analiza funcționării filtrelor-nuce cît și a filtrelor cu elemente verticale. Considerațiile făcute pentru filtrele cu suprafață mică sînt adecvate filtrelor-nuce, iar pentru suprafețe mai mari filtrelor cu elemente verticale.

După cum se observă din analiza figurilor 19 și 20, costul operării pe acest tip de filtre este mai scăzut decît pe al filtrelor-presă. La costuri mai mari ($c_F > 4$ lei/m³), diferențele de presiune care rezultă în operare sînt mult prea mari și în acest caz mult mai indicată este utilizarea centrifugării pentru prelucrarea suspensiei. Operarea pe aceste tipuri de filtre, în cazul precipitatelor puțin compresibile și cu rezistență specifică mică și medie este economică la diferențe de presiune mai mari decît un bar. În comparație cu filtrele-presă, acest tip de utilaj funcționează în condiții economice la diferențe de presiune mai mari la același volum de filtrat și, în consecință, durata unui ciclu de operare și costul c_F vor fi mai mici. Și în acest caz, filtrele confecționate din oțel inoxidabil vor lucra la diferențe de presiune mai

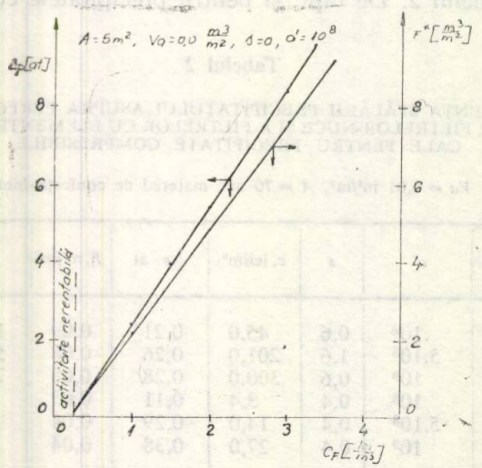


Fig. 19. Dependența mărimilor Δp și F^* de costul c_F pentru filtre-nuce confecționate din oțel carbon.

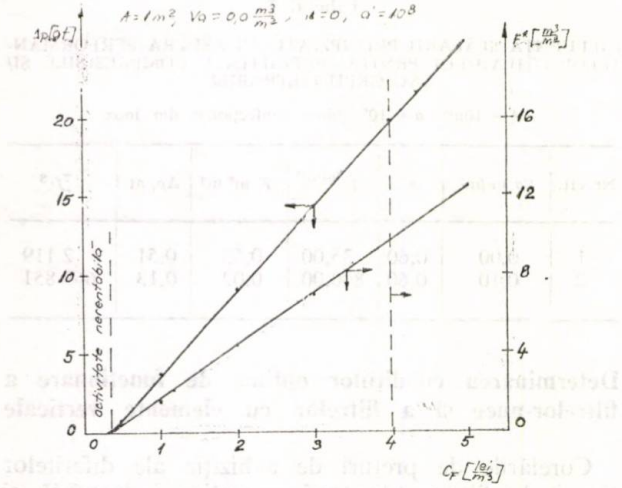


Fig. 20. Dependența mărimilor Δp, și F^* de costul c_F pentru filtre-nuce confecționate din oțel inoxidabil.

mari decît acelea confecționate din oțel carbon și la costuri c_F mai mici.

La cost al filtrării constant, mărimea suprafeței de filtrare este importantă în stabilirea condițiilor de operare. Cu cît este mai mare cu atît diferența de presiune la care se operează este mai mică și volumul specific de filtrat mai mare (fig. 21 și 22). Variația acestor parametri este cu atît mai accentuată cu cît costul c_F este mai depărtat de limita rentabilității operației. Dependența performanțelor utilajului este importantă la valori mici ale suprafeței (în exemplul analizat $A < 15$ m²) și se atenuează cu creșterea suprafeței de filtrare. Este mai accentuată la filtrele confecționate din oțel carbon și mai diminuată la filtrele din oțel inoxidabil.

Condițiile de operare sînt influențate mult de volumul lichidului de spălare. Cu cît volumul Va este mai mare, cu atît diferența de presiune la care se operează și volumul specific de filtrat sînt mai mari, la limita rentabilității. Totuși, nu se pot utiliza volume mari de apă de spălare ($Va > 0{,}3$ m³/m²) deoarece diferența de presiune la care se lucrează crește foarte mult. Precipitatele compresibile nu se recomandă să se spele pe filtre, deoarece costul operației și timpul de filtrare cresc foarte mult, peste limitele admise, așa cum reflectă și datele prezentate în tabelul 2. De fapt, și pentru precipitatele compresibile, spălarea pe filtru scumpește mult costul operării. În condițiile analizate în figurile 26 și 28, se constată că o dublare a volumului de lichid de spălare, la limita rentabilității, dublează și costul operației.

Tabelul 2

INFLUENȚA SPĂLĂRII PRECIPITATULUI ASUPRA PERFORMANȚELOR FILTRELOR-NUCE ȘI A FILTRELOR CU ELEMENTE VERTICALE PENTRU PRECIPITATE COMPRESIBILE.

$Va = 0{,}01$ m³/m², $A = 70$ m², material de confecție-inox.

Nr. crt.	a'	s	c, lei/m³	Δp, at	F, m³/m²	τ_f, s
1	$.10^8$	0,6	45,0	0,21	0,09	15385
2	5.10^8	1,6	201,0	0,26	0,08	56065
3	10^9	0,6	300,0	0,28	0,08	$7{,}6 \cdot 10^{13}$
4	10^8	0,4	3,4	0,11	0,03	458
5	5.10^8	0,4	14,0	0,29	0,04	1651
6	10^9	0,4	27,0	0,38	0,04	2862

* Rezultatele prezentate s-au obținut la limita rentabilității.

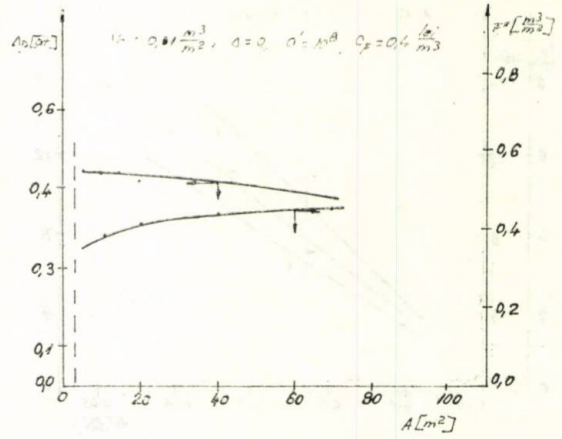


Fig. 21. Dependența mărimilor Δp și F^* de suprafața filtrului pentru filtre confecționate din oțel carbon.

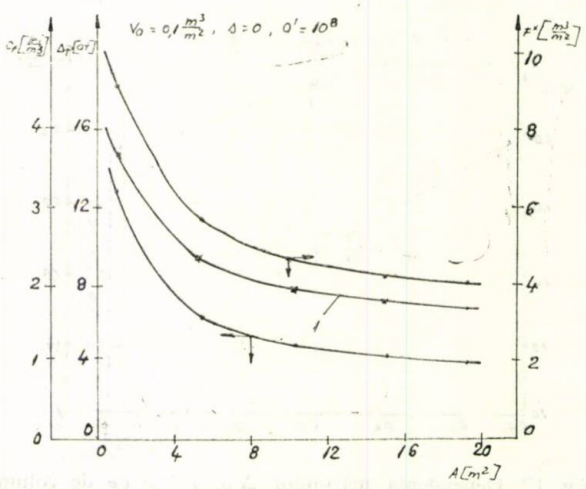


Fig. 22. Dependența mărimilor Δp, F^* și c_F de suprafața filtrului pentru filtre-nuce confecționate din oțel carbon la limita rentabilității:
1 — curba c_F.

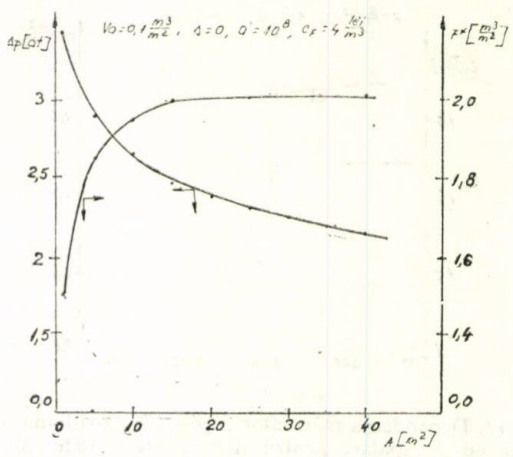


Fig. 23. Dependența mărimilor Δp și F^* de suprafața filtrului pentru filtre-nuce confecționate din oțel inoxidabil.

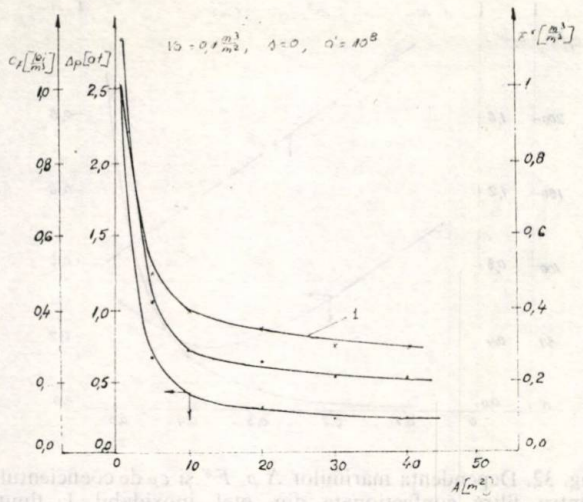


Fig. 24. Dependența mărimilor Δp, F^* și c_F de suprafața filtrului pentru filtre confecționate din oțel inoxidabil la limita rentabilității:
1 — curba c_F.

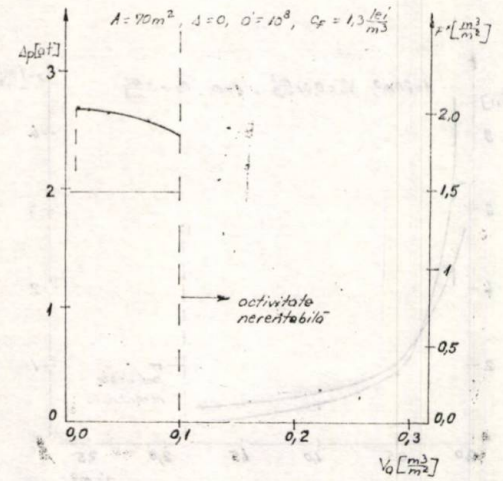


Fig. 25. Dependența mărimilor Δp, și F^* de volumul specific de lichid de spălare pentru filtre-nuce confecționate din oțel carbon.

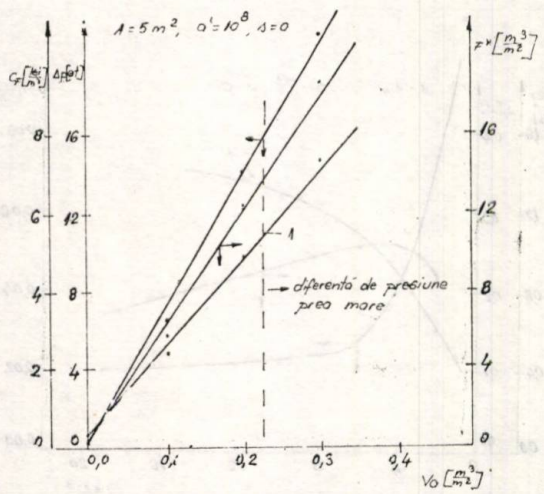


Fig. 26. Dependența mărimilor Δp, F^* și c_F de volumul specific de lichid de spălare pentru filtre-nuce confecționate din oțel carbon la limita rentabilității:
1 — curba c_F.

La cost constant c_F diferența de presiune la care se lucrează și volumul specific de filtrat scad nesemnificativ pînă la valoarea corespunzătoare limitei rentabilității, cu creșterea volumului *Va*, după cum rezultă din figurile 25 și 27.

Gradul de compresibilitate al precipitatului este un factor foarte important la stabilirea condițiilor economice de funcționare a utilajului. Cu cît precipitatul este mai compresibil, la cost c_F constant, diferența de presiune la care se lucrează și volumul specific de filtrat scad substanțial (fig. 29 și 31). La limita rentabilității, atît pentru filtrele confecționate din oțel carbon, cît și pentru filtrele din oțel inoxidabil, costul operării crește semnificativ, iar mărimile Δp și F^* scad foarte mult, așa cum demonstrează și exemplul analizat în figurile 30 și 32.

La fel, și rezistența specifică a precipitatului înglobată în mărimea a' influențează condițiile de operare foarte mult, așa cum se observă din analiza figurilor 33—36. La limita rentabilității, costul c_F crește mult cu creșterea valorii mărimii a' (fig. 34) pentru utilajele confecționate din oțel carbon, cît și pentru cele din oțel inoxidabil (fig. 36).

La cost al operării constant, la fel ca la creșterea compresibilității, cu cît precipitatul este mai greu

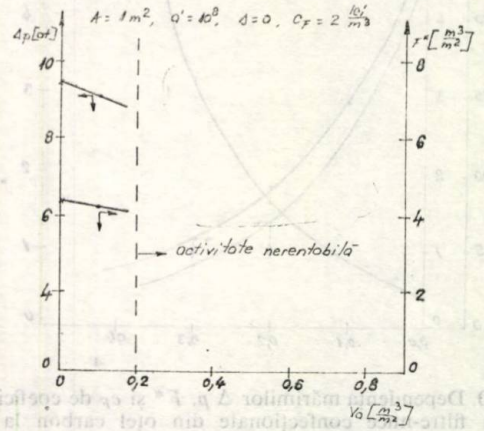


Fig. 27. Dependența mărimilor Δp și F^* de volumul *Va* pentru filtre-nuce confecționate din oțel inoxidabil.

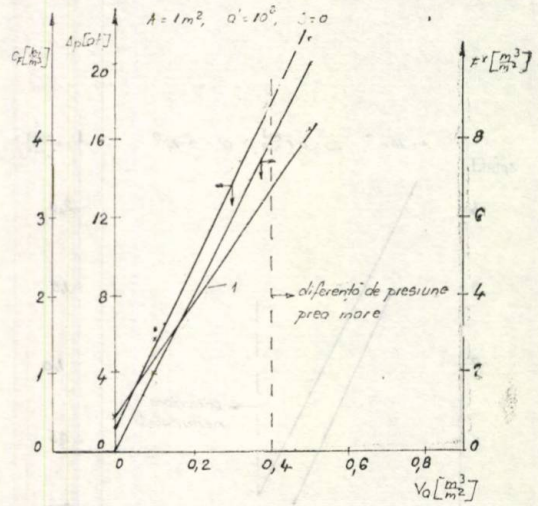


Fig. 28. Dependența mărimilor Δp, F^* și c_F de volumul *Va* pentru filtre-nuce confecționate din oțel inoxidabil la limita rentabilității:
1 — curba c_F.

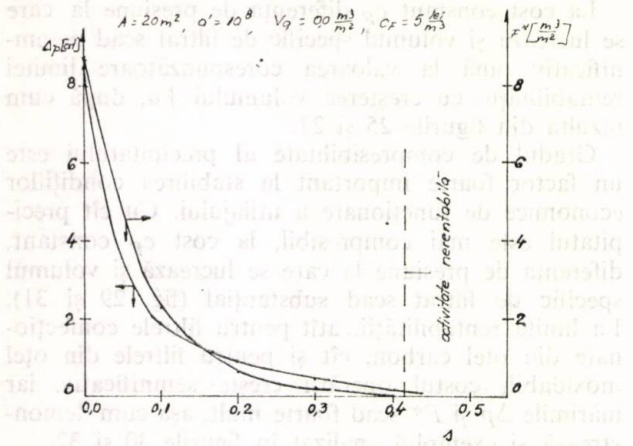


Fig. 29. Dependența mărimilor Δp și F^* de coeficientul s pentru filtre-nuce confecționate din oțel carbon.

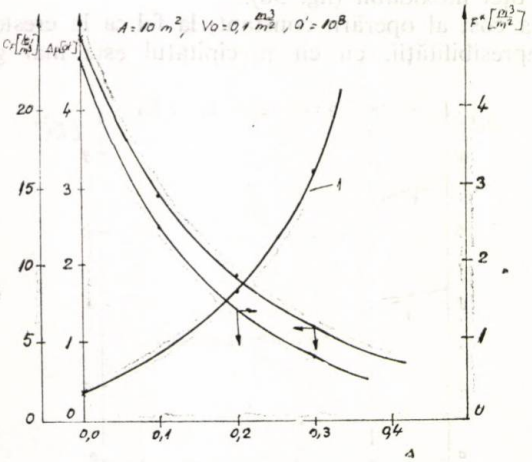


Fig. 30. Dependența mărimilor Δp, F^* și c_F de coeficientul s pentru filtre-nuce confecționate din oțel carbon la limita rentabilității:
1 — curba c.

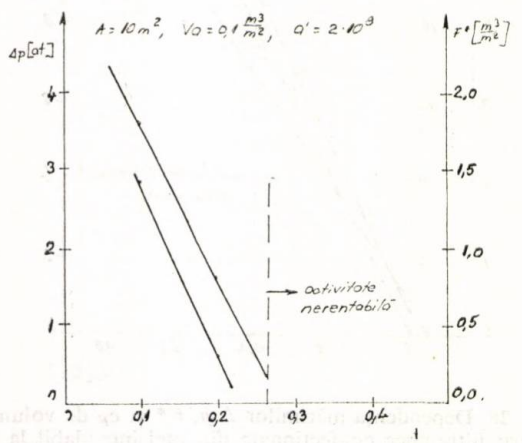


Fig. 31. Dependența mărimilor Δp și F^* de coeficientul s pentru filtre-nuce confecționate din oțel inoxidabil.

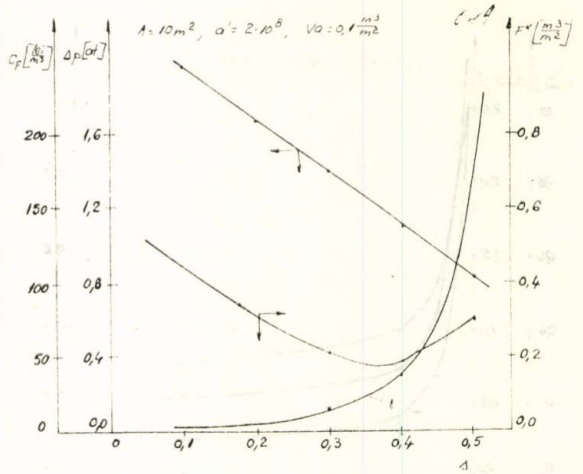


Fig. 32. Dependența mărimilor Δp, F^* și c_F de coeficientul s pentru filtre confecționate din oțel inoxidabil la limita rentabilității:
1 — curba c_F.

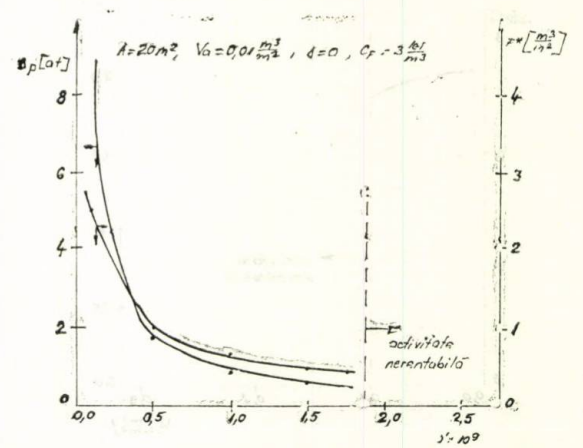


Fig. 33. Dependența mărimilor Δp și F^* de constanta a' pentru filtre-nuce confecționate din oțel carbon.

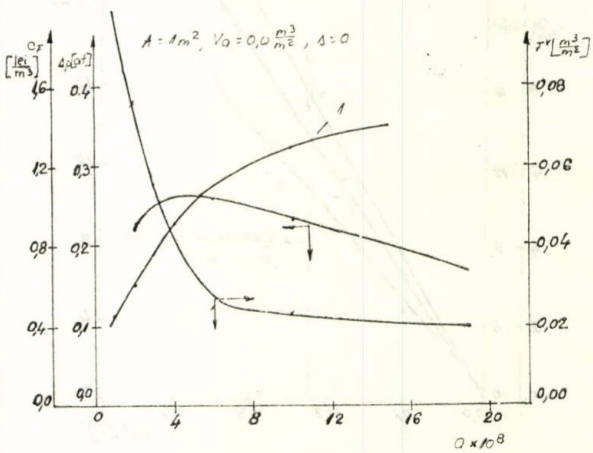


Fig. 34. Dependența mărimilor Δp, F^* și c_F de constanta a' pentru filtre-nuce confecționate din oțel carbon la limita rentabilității:
1 — curba c_F.

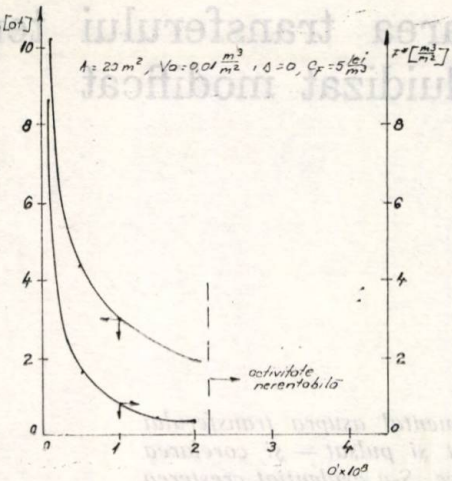


Fig. 35. Dependența mărimilor Δp și F^* de constanta a pentru filtre-nuce confecționate din oțel carbon.

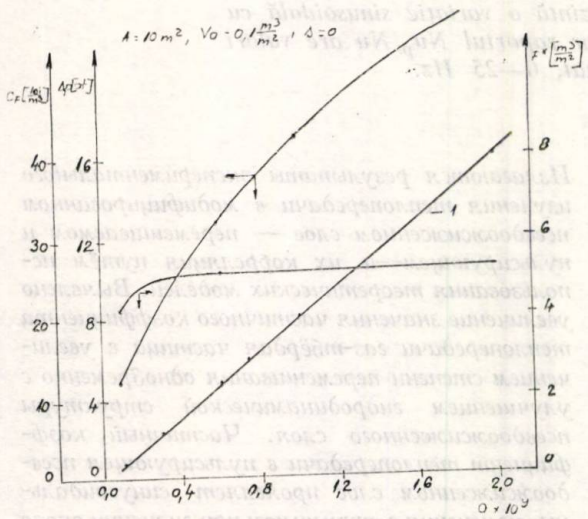


Fig. 36. Dependența mărimilor Δp, F^* și c_F de constanta a' pentru filtre-nuce confecționate din oțel inoxidabil la limita rentabilității:
1 — curba c_F.

filtrabil cu atît diferența de presiune la care se lucrează și volumul specific de filtrat se reduc (fig. 33 și 35).

Concluzii

Aplicarea metodei prezentată în lucrarea [1] a evidențiat domeniile de utilizare în condiții economice a filtrelor-presă, filtrelor-nuce și a filtrelor cu elemente verticale și posibilitățiile de intensificare a separării unei suspensii date. Aceste utilaje se recomandă pentru:

— prelucrarea suspensiilor din care rezultă produse ieftine și foarte ieftine;

— din care rezultă și precipitate greu filtrabile și / sau compresibile care necesită lichide de spălare în volume mari;

— natura materialului de confecție al utilajului influențează semnificativ performanțele și costul operării;

— la același cost al operației, performanțele filtrelor-presă sînt mai bune decît ale filtrelor-nuce sau ale filtrelor cu elemente verticale.

Lista de notații

a' — constantă care înglobează rezistența specifică a precipatului la filtrare;
A — suprafața filtrului, m²;
c_F — costul operației de separare, lei/m³ filtrat;
F^* — volumul specific de filtrat prelucrat pe un ciclu de filtrare, m³/m²;
Δp — diferența de presiune, at;
s — gradul de compresibilitate al precipitatului;
V_a — volumul specific de lichid de spălare, m³/m²;
τ_f — timpul de filtrare, s.

Bibliografie

1. FLOAREA, O. și MIHAI, M., Rev. Chim (București), 39, nr. 7, 1988, p. 593.
2. FLOAREA, O. și MIHAI, M., Rev. Chim. (București), 39, nr. 8, 1988 p. 682

Intrat în redacție: 26.X.1987

brevete

PROCEDEU DE OBȚINERE A DICLORETANULUI

Brevet R.S.R. nr. 93001

Procedeul de obținere a dicloretanului descris în invenție are loc prin oxiclorurarea etilenei în prezență de catalizator microsferic, dispus în strat fix sau fluidizat. Amestecul de gaze care se supune reacției este alcătuit din 10—12,6% oxigen, 22—24% etilenă, 26—29% acid clorhidric, 1—15% oxid de carbon, 0,6—2,5% bioxid de carbon, 23—26% azot, 0,5—1,93% dicloretan, 0,47% apă, procentele fiind exprimate în volum. Compoziția amestecului gazos este reglată prin cantitatea de hidroxid de sodiu introdusă în faza de spălare a gazelor ieșite din reactor și care urmează să fie recirculate.

Procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje:

— reduce cantitatea de etilenă consumată în reacții secundare, mărind randamentul reacției principale;

— nu necesită investiții suplimentare pentru aplicarea procedeului;

— reduce cantitatea de NaOH consumat.

Dosar nr. 119982 Int. Cl.⁴: CO7C21/00
Data înregistrării: 30.08.1985 Titular: Combinatul Chimic,
Data publicării: 30.11.1987 Rîmnicu-Vîlcea

GHEORGHIȚA JINESCU
ANCA IACOBINI

Intensificarea transferului termic în strat fluidizat modificat

C.Z.: 66.015.24:66.096.5

Se prezintă rezultatele unui studiu experimental asupra transferului termic în strat fluidizat modificat — agitat și pulsat — și corelarea acestora prin utilizarea unor modele teoretice. S-a evidențiat creșterea valorii coeficientului parțial de transfer termic gaz-particulă solidă cu creșterea gradului de agitare, concomitent cu îmbunătățirea structurii hidrodinamice a stratului fluidizat. Coeficientul parțial de transfer termic în stratul fluidizat pulsat, prezintă o variație sinusoidală cu un optim în jurul valorii de 15 Hz, iar raportul Nu_p/Nu are valori supraunitare în întreg domeniul analizat, 0—25 Hz.

The results of an experimental study of the thermal transfer in a stirred pulsated modified fluidized bed are presented and theoretically correlated. The value of the partial coefficient of the gas-solid particle thermal transfer increases with the increase of the stirring degree and with the improvement of the hydrodynamic structure of the fluidized bed. The gas-particle heat transfer coefficient in the pulsed a fluidized bed is characterized by a sinusoidal variation with an optimal value of 15 Hz, and the Nu_p/Nu ration has > 1 values in the analysed range of 0—25 Hz.

Излагаются результаты экспериментального изучения теплопередачи в модифицированном псевдоожиженном слое — перемешиваемом и пульсирующем—и их корреляция путём использования теоретических моделей. Выявлено увеличение значения частичного коэффициента теплопередачи газ-тбёрдая частица с увеличением степени перемешивания однобременно с улучшением гидродинамической структуры псевдоожиженного слоя. Частичный коэффициент теплопередачи в пульсирующем псевдоожиженном слое проявляет синусоидальные изменения с оптимумом при значении около 15 гц, а соотношение Nu_p/Nu имеет значения больше единицы во всём изученном интербале 0—25 гц.

Deși tehnica fluidizării permite obținerea unor performanțe remarcabile, ea prezintă unele inconveniente, rezultate din principiul de realizare. Se constată că structura stratului fluidizat cu gaze reprezintă principalul indice de caracterizare a acestei tehnici, constituind, în același timp, și principalul obstacol care limitează aplicarea sa în realizarea anumitor operații [1]. Procedeele de mărire a eficienței stratului fluidizat cu gaze în operațiile de transfer de proprietate sînt prezentate în tabelul 1.

Aparatele în care particulele solide sînt fluidizate cu gaz, a cărui viteză variază după o lege de forma:

$$w = \sum_{n=1}^{\infty} w_n \cos(\omega_n t + \varnothing_n) \qquad (1)$$

prezintă avantaje comparativ cu aparatele convenționale în strat fluidizat [2—4]. Aceste avantaje sînt mai mari cînd viteza de fluidizare crește în momentul inițial al alimentării cu gaz, condiție asigurată cînd variația vitezei este apropiată de forma rectangulară. În acest caz, are loc distrugerea canalelor și pistoanelor, deci omogenizarea structurii stratului. Viteza relativă a particulelor unele față de celelalte descrește comparativ cu stratul fluidizat neomogen turbulent, ceea ce duce la reducerea deteriorării particulelor. Viteza relativă gaz-particulă solidă este controlată prin intermediul pulsațiilor și se menține o intensitate ridicată a transferului termic interfazic și între particule și suprafețe de încălzire [5]. Ca urmare, aparatele cu strat fluidizat pulsat sînt utilizate eficient în diferite procese tehnologice, cum ar fi uscarea materialelor granulare [6—9], răcirea materialelor, separarea fracțiunilor solide de diferite densități și granulometrii, granulare, deshidratarea materialelor granulare, cristalizarea în strat fluidizat.

Termenul de „strat fluidizat agitat" se referă, în general, la un strat fluidizat circular, prevăzut cu un agitator. Avantajele stratului fluidizat agitat

Prof. dr. ing. GHEORGHIȚA JINESCU și ing. ANCA IACOBINI, Institutul Politehnic — București, Facultatea de Tehnologie Chimică.

Tabelul 1

PROCEDEE DE MĂRIRE A EFICIENȚEI STRATULUI FLUIDIZAT ÎN OPERAȚII DE TRANSFER

Nr. crt.	Tipul de procedeu	Procedeul
1	Procedee care acționează asupra agentului de fluidizare	— fluidizarea cu gaze la presiune — fluidizare cu circulație pulsată a fluidului — fluidizarea cu gaze și lichide
2	Procedee care acționează asupra distribuirii fluidului	— mărirea rezistenței hidraulice a distribuitorului de fluid — distribuitoare-suport sub formă de strat fix de umplutură — distribuitoare conice de fluid
3	Alte procedee	— agitarea interioară — introducerea șicanelor și corpurilor de umplere în strat — utilizarea aparatelor de fluidizare cu secțiune variabilă — fluidizarea în cîmp centrifugal — fluidizarea în cîmp magnetic sau electric — fluidizarea sub acțiunea vibrațiilor

includ: debit mic de gaz necesar fluidizării, circulație și omogenizare intensă a fazei solide, structură cvasiomogenă, prin spargerea bulelor de gaz [10—13]. Particulele care au tendință de aglomerare, pot fi fluidizate, în scopul realizării transferului termic sau/și de masă (de exemplu, operația de uscare).

Procesul de transfer termic în strat fluidizat cuprinde următoarele etape: furnizarea căldurii către sistemul fluid sau particule solide (problema echilibrului termic), transferul termic de la curentul de fluid la suprafața particulelor solide (convecție externă) și transportul căldurii în interiorul particulei solide (conducția internă). Viteza procesului este dată de etapa cea mai lentă.

În literatură, delimitarea celor trei etape se realizează prin parametrii:

$$\varnothing_1 = w c_f \rho_f d/\lambda_s H (1 - \varepsilon) \quad (2)$$

$$\varnothing_2 = w c_f \rho_f d^2/\lambda_s H (1 - \varepsilon) \quad (3)$$

și criteriul Biot:

$$Bi = \alpha_p r/\lambda \quad (4)$$

care iau în considerație simultan conducția și convecția [14]. Transferul termic se realizează în condițiile:

— echilibrului termic, pentru $\varnothing_1 \to 0$ și $\varnothing_2 < 0{,}5$;
— convecției externe, pentru $Bi < 0{,}25$;
— conducției interne, pentru $Bi > 20$.

Studiul transferului interfazic întîmpină dificultăți legate de determinarea temperaturii celor două faze. Măsurarea temperaturii fluidului se face, fie cu două termocuple neprotejate, fie cu un termocuplu protejat împotriva contactului cu particulele solide. În ambele cazuri, precizia măsurată este scăzută. Măsurarea directă a temperaturii solidului este dificilă; se poate realiza pentru particule mari, dar mobilitatea lor este împiedicată. Măsurarea indirectă se face: — utilizînd un termocuplu neprotejat, introdus în strat; — pe baza ipotezei egalității între temperatura solidului și a gazului la ieșirea din strat; prin calcul pe baza ecuației de bilanț termic.

Această lucrare are drept scop evidențierea intensificării transferului termic gaz—particulă solidă în strat fluidizat pulsat și agitat.

Instalația experimentală

Instalația experimentală utilizată este prezentată schematic în figura 1. Coloana de fluidizare de formă cilindrică, prevăzută cu o zonă de separare la partea superioară și ferestre de vizualizare, este izolată termic.

În interiorul coloanei, se montează, opțional, un agitator cu două palete, antrenat de un electromotor. Turația agitatorului este reglabilă și se măsoară cu un multimetru digital.

Pulsarea aerului de fluidizare se realizează cu o electrovalvă montată pe conducta de acces a aerului în coloană. Aceasta este comandată de un variator de frecvență și asigură, la ieșire, un semnal dreptunghiular de 24 V și frecvență variabilă. Frecvența oscilațiilor este măsurată cu un numărător universal. Instalația permite măsurarea debitului de aer (cu rotametre), a căderii de presiune în stratul fluidizat (cu manometrul diferențial), a temperaturii aerului la intrarea și ieșirea din strat și a temperaturii în strat. Temperatura se măsoară utilizînd termistori (neprotejați) ai căror caracteristici — sensibilitate ridicată, interval de măsură larg, dimensiuni foarte mici, timp de răspuns scurt — sînt favorabile studiului transferului termic în strat fluidizat. Sistemul de măsurare a temperaturii se compune din termistori, conectori, cabluri de legătură, comutator și multimetru digital.

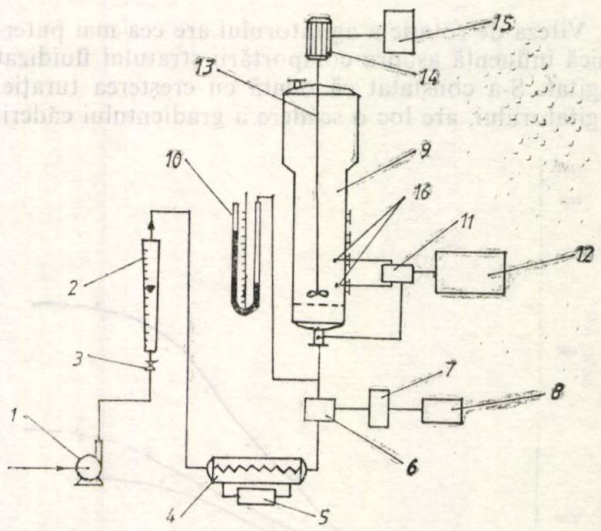


Fig. 1. Schema instalației experimentale:

1—sursă de aer; *2*—rotametru; *3*—ventil; *4*—încălzitor aer; *5*—autotransformator; *6*—electrovalvă; *7*—variator de frecvență; *8*—numărător universal; *9*—coloană de fluidizare; *10*—manometru; *11*—comutator; *12*—multimetru digital; *13*—agitator; *14*—electromotor; *15*—variator de turație; *16*—termistor.

Rezultate şi discuţii

Determinările experimentale au urmărit analiza comportării hidrodinamice şi a transferului termic al stratului fluidizat agitat şi pulsat, comparativ cu fluidizarea nemodificată. S-au utilizat două materiale granulare, intermediari în industria coloranţilor Paraloid A 11 şi Plexigum P 24.

În studiul hidrodinamic, se stabileşte variaţia parametrilor hidrodinamici, în funcţie de mărimile caracteristice procesului de intensificare (turaţia agitatorului, pentru fluidizarea agitată, frecvenţa pulsării pentru fluidizarea pulsată).

În exprimarea cantitativă a parametrilor hidrodinamici ai fluidizării incipiente Δp_m, w_m, s-au utilizat factorii adimensionali:

$$F_{p,a(p)} = (\Delta p_m)_{a(p)}/\Delta p_m \quad (5)$$

$$F_{v,a(p)} = (w_m)_{a(p)}/w_m \quad (6)$$

care conţin, implicit, comparaţia cu stratul fluidizat nemodificat. Factorii analizaţi şi domeniile de valori sînt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

DOMENIUL DE VARIERE A FACTORILOR

Nr. crt.	Factor	Simbol	Domeniu de variaţie
1	Diametrul particulei, μm	d_p	200; 850
2	Densitatea particulei, kg/m³	ρ_p	754; 1175
3	Grad de fluidizare	z	1,1—2,5
4	Raportul H/D	H/D	0,4—1
5	Turaţia agitatorului, rot./min	n	0; 30; 50; 80
6	Frecvenţa de pulsare, Hz	ν	0; 5; 10; 15; 20; 25
7	Temperatura iniţială a aerului, °C	t_{01}	52; 58

Viteza de rotaţie a agitatorului are cea mai puternică influenţă asupra comportării stratului fluidizat agitat. S-a constatat că odată cu creşterea turaţiei agitatorului, are loc o scădere a gradientului căderii de presiune (fig. 2), însoţită de o scădere a vitezei minime de fluidizare. Această observaţie este în concordanţă cu rezultatele lui K a l i d şi M u j u m d a r [13] pentru particule mici, de formă neregulată. S-a observat o descreştere a factorului $F_{p,a}$ cu creşterea turaţiei în acelaşi mod, monoton, în toate cazurile analizate (fig. 3). Schimbarea valorii celorlalţi factori analizaţi determină schimbări nesemnificative ale factorului $F_{p,a}$, care intră sub incidenţa erorii de experimentare. Factorul $F_{v,a}$ descreşte, de asemenea, monoton, la creşterea turaţiei, aşa cum reiese din figura 4.

La fluidizare pulsată, analizînd influenţa frecvenţei de pulsare a agentului de fluidizare, s-a constatat o scădere a gradientului căderii de presiune în stratul fluidizat, odată cu creşterea frecvenţei de pulsare în intervalul analizat (fig. 5). Factorul $F_{p,p}$ are o variaţie monoton descrescătoare, luînd valori între 0,25 şi 1, în situaţiile analizate (fig. 6). Factorul $F_{v,p}$ scade, de asemenea, cu creşterea frecvenţei în intervalul 0—25 Hz (fig. 7).

Aspectul stratului fluidizat modificat indică atingerea unei structuri cvasiomogene la anumite valori

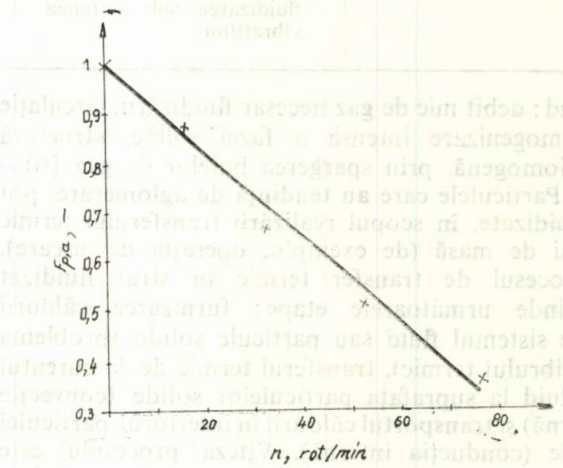


Fig. 3. Variaţia factorului $F_{p,a}$ cu turaţia agitatorului: $d_p = 200$ μm; $H/D = 0,4$;

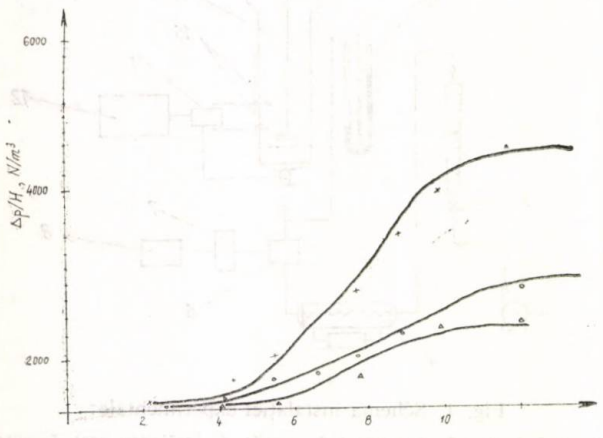


Fig. 2. Dependenta $\Delta p/H = f(w)$ în fluidizarea agitată: $dp = 850$ μm; $H/D = 0,7$; x — $n = 0$; O — $n = 30$ rot./min.; Δ — $n = 50$ rot./min.

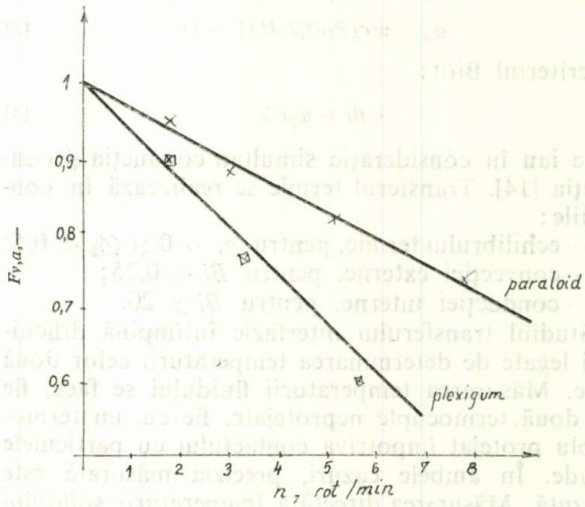


Fig. 4. Variaţia factorului $F_{v,a}$ cu turaţia agitatorului: x — $d_p = 850$ μm; $H/D = 0,6$; ⊠ — $d_p = 200$ μm; $H/D = 0,6$.

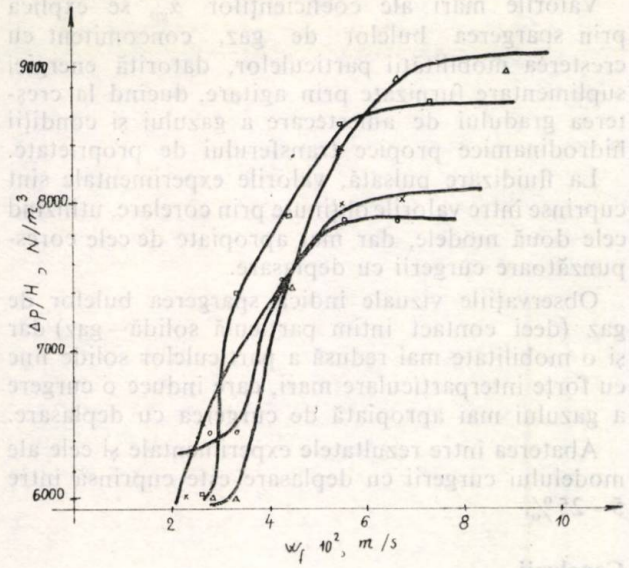


Fig. 5. Dependența $\Delta p/H = f(w)$ în fluidizarea pulsată: $d_p = 200$ μm; $H/D = 0{,}4$; Δ — $\nu = 0$; □ — $\nu = 15$ Hz; x — $\nu = 20$ Hz; o — $\nu = 25$ Hz.

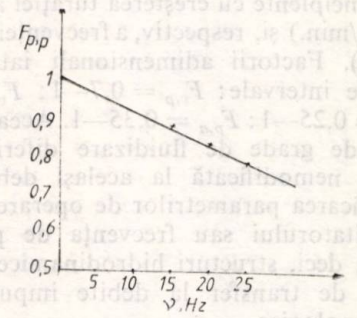


Fig. 6. Variația factorului $F_{p,\,p}$ cu frecvența de pulsare: $d_p = 200$ μm; $H/D = 0{,}4$.

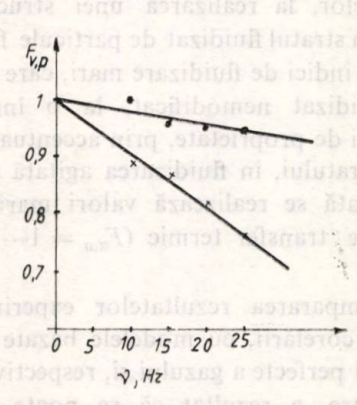


Fig. 7. Variația factorului $F_{v,\,p}$ cu frecvența de pulsare: ● — $d_p = 200$ μm; $H/D = 0{,}4$; x — $d_p = 850$ μ.; $H/D = 0{,}4$.

ale intensității de agitare sau pulsare, caracteristice materialului solid (influența granulometriei, a densității particulelor, a înălțimii stratului au fost luate în considerare în această lucrare).

Aceste informații hidrodinamice au fost folosite ca suport al studiului transferului termic gaz-particulă solidă. În cadrul unei lucrări în desfășurare, se realizează un studiu amplu referitor la domenii largi de dimensiuni, distribuții granulometrice, densități ale materialului și umidități, pentru a obține corelări cantitative ale parametrilor hidrodinamici cu caracteristicile procedeului de intensificare.

În a doua parte a studiului experimental, s-a urmărit variația coeficienților parțiali de transfer termic gaz-particulă solidă, în strat fluidizat modificat (la diferite grade de fluidizare), în funcție de mărimile caracteristice procesului de intensificare.

Studiile de transfer interfazic implică dificultăți referitoare la determinarea temperaturii particulelor solide și la delimitarea transferului termic între strat și suprafețe solide (corpuri imersate în strat sau pereții vasului).

Aceste dificultăți nu pot fi integral depășite și, ca urmare, se determină valori aproximative ale coeficienților de transfer termic. De aceea, în exprimarea cantitativă a intensificării transferului termic în stratul fluidizat modificat, s-a utilizat factorul adimensional $F_{\alpha,a(p)}$ definit cu relația:

$$F_{\alpha,a(p)} = \frac{(\alpha_{gp})_{a(p)}}{\alpha_{gp}} \tag{7}$$

Acest factor permite compararea intensității transferului interfazic în strat fluidizat simplu și modificat, în aceleași condiții (debit de gaz, înălțime de strat, diametrul particulelor).

Coeficienții particulei de transfer termic gaz-particulă solidă s-au calculat pe baza relației de cinetică a transferului termic:

$$Q = \alpha_{gp} A_t \, \Delta t \tag{8}$$

și a ecuației de bilanț termic:

$$Q = G \rho_g c_g (t_i - t_e) + Q_p \tag{9}$$

Suprafața de transfer termic, A_t, s-a considerat egală cu suprafața sferelor cu diametru egal cu diametrul de volum, d_v, al particulei solide:

$$A_t = \frac{6M_p}{\rho_p d_p} \tag{10}$$

Această simplificare nu introduce erori mari în cazul fluidizării modificate, pentru care s-au constatat existența unei structuri cvasiomogene.

Diferența medie de temperatură Δt s-a calculat cu relația:

$$\Delta t = \frac{t_i - t_e}{\ln \dfrac{t_i - t_s}{t_e - t_s}} \tag{11}$$

La fluidizarea agitată, factorul $F_{\alpha,a}$ prezintă o variație monoton crescătoare cu turația agitatorului (fig. 8), indicînd eficiența utilizării stratului fluidizat agitat la grade de fluidizare mici și particule fine.

La fluidizarea pulsată, în domeniul de frecvențe analizat, $\nu = 0$—25 Hz, s-a constatat o variație sinusoidală a factorului $F_{\alpha,p}$ cu frecvența, prezentînd un maxim corespunzător frecvenței de 15 Hz. În întreg domeniul analizat, valorile factorului $F_{\alpha,p}$ sînt supraunitare, ceea ce atestă intensificarea transferului termic în stratul fluidizat pulsat de particule mici. Existența unui punct de maxim în variația factorului $F_{\alpha,p}$ indică necesitatea studierii

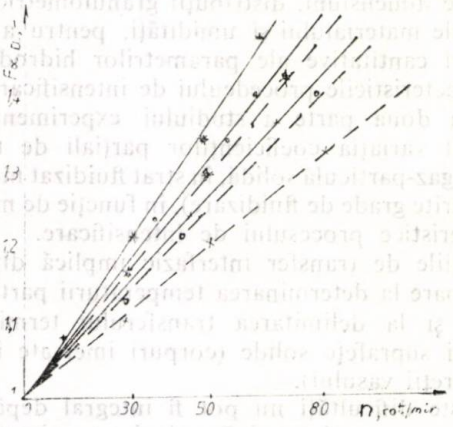


Fig. 8. Variația factorului $F_{\alpha,a}$ cu turația agitatorului: $d_p = 200$ μm; $H/D = 0,4$; $-t_i = 52°C$; $--t_i = 58°C$; x — $w_f = 0,12$ m/s; O — $w_f = 0,14$ m/s; * — $w_f = 0,16$ m/s,

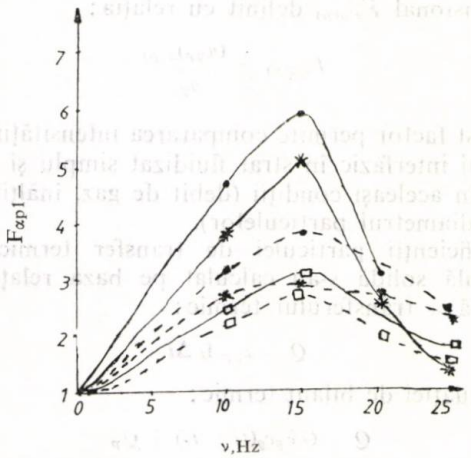


Fig. 9. Variația factorului $F_{\alpha,p}$ cu frecvența de pulsare: $d_p = 850$ μm; $H/D = 0,4$; — $t_i = 52°C$; - - - $t_i = 58°C$; □ — $w_f = 0,12$ m/s; * — $w_f = 0,14$ m/s; ● — $w_f = 0,16$ m/s.

experimentale a transferului termic în stratul fluidizat pulsat, pentru precizarea condițiilor optime de transfer.

Datele experimentale au fost corelate și utilizînd modele din literatură, bazate pe cele două ipoteze limită asupra modelului de curgere a gazului [16].

Ecuațiile utilizate pentru estimarea coeficienților parțiali de transfer termic sînt:

— pentru modelul curgerii cu deplasare:

$$\ln \frac{\Delta t_g}{\Delta t_{g,in}} = -\frac{c_g G A_t}{M_p c_p}\left[1 - e^{-\frac{\alpha_{gp} aH}{c_g G}}\right] \cdot t \qquad (12)$$

— pentru modelul amestecării perfecte:

$$\ln \frac{\Delta t_g}{\Delta t_{g,in}} = \frac{-\alpha_{gp} aH\, c_g G A_t}{M_p c_p (\alpha_{gp} aH + c_g G)} \cdot t \qquad (13)$$

Valorile experimentale ale coeficienților α_{gp} pentru fluidizarea agitată sînt cuprinse între cele rezultate din corelarea datelor cu cele două modele menționate, dar mai apropiate de amestecarea perfectă. Pentru cazurile analizate, abaterea între rezultatele experimentale și cele ale modelului amestecării perfecte este cuprinsă între 5—30%.

Valorile mari ale coeficienților α_{gp} se explică prin spargerea bulelor de gaz, concomitent cu creșterea mobilității particulelor, datorită energiei suplimentare furnizate prin agitare, ducînd la creșterea gradului de amestecare a gazului și condiții hidrodinamice propice transferului de proprietate.

La fluidizare pulsată, valorile experimentale sînt cuprinse între valorile obținute prin corelare, utilizînd cele două modele, dar mai apropiate de cele corespunzătoare curgerii cu deplasare.

Observațiile vizuale indică spargerea bulelor de gaz (deci contact intim particulă solidă—gaz) dar și o mobilitate mai redusă a particulelor solide fine cu forțe interparticulare mari, care induce o curgere a gazului mai apropiată de curgerea cu deplasare.

Abaterea între rezultatele experimentale și cele ale modelului curgerii cu deplasare este cuprinsă între 5—25%.

Concluzii

Din studiul hidrodinamicii stratului fluidizat modificat a rezultat descreșterea gradientului căderii de presiune în strat și a parametrilor Δp_m, w_m ai fluidizării incipiente cu creșterea turației agitatorului (0—80 rot./min.) și, respectiv, a frecvenței de pulsare (0—25 Hz). Factorii adimensionali iau valori în următoarele intervale: $F_{v,p} = 0,7—1$; $F_{v,a} = 0,55—1$; $F_{p,p} = 0,25—1$; $F_{p,a} = 0,35—1$. Aceasta permite realizarea de grade de fluidizare diferite față de fluidizarea nemodificată la același debit de gaz, prin modificarea parametrilor de operare, respectiv, turația agitatorului sau frecvența de pulsare. Se pot obține, deci, structuri hidrodinamice favorabile proceselor de transfer la debite impuse de alte criterii tehnologice.

Utilizarea agitării mecanice a stratului fluidizat și a pulsării fazei gazoase duce la spargerea bulelor și pistoanelor, la realizarea unei structuri cvasiomogene în stratul fluidizat de particule fine; deși se lucrează la indici de fluidizare mari, care ar duce, în stratul fluidizat nemodificat, la o înrăutățire a transferului de proprietate, prin accentuarea neomogenității stratului, în fluidizarea agitată și în fluidizarea pulsată se realizează valori mari ale coeficienților de transfer termic ($F_{\alpha,a} = 1—1,5$; $F_{\alpha,p} = 1—6$).

Prin compararea rezultatelor experimentale cu rezultatele corelării, cu modelele bazate pe ipoteza amestecării perfecte a gazului și, respectiv, a curgerii cu deplasare, a rezultat că se poate recomanda calculul coeficientului de transfer termic $\alpha_{g,p}$ într-o primă aproximație cu modelul amestecării perfecte pentru fluidizarea agitată și cu modelul curgerii cu deplasare pentru fluidizarea pulsată. În domeniul $d_p = 200—850$ μm, $n = 0,80$ rot./min., $\nu = 0,25$ Hz se poate recomanda utilizarea relației:

$$\alpha_{calculat} = \beta \alpha_{model} \qquad (14)$$

în care $\beta = 0,7—0,95$ pentru stratul fluidizat agitat și $\beta = 1,06—1,025$ pentru stratul fluidizat pulsat.

Notaţii

A_t — suprafaţă de transfer termic
c_g — căldura specifică a gazului
d — diametrul particulei
F_α — indice adimensional al coeficientului de transfer termic
F_p — indice adimensional al căldurii de presiune la fluidizarea incipientă.
F_v — indice adimensional al vitezei minime de fluidizare
G — debitul volumetric de gaz
H — înălţimea stratului
M_p — masa particulelor
Δp_m — căderea de presiune la fluidizarea incipientă
r — raza particulei
$t_{i(e)}$ — temperatură de intrare (ieşire) a aerului
Δt_g — diferenţa între temperatura de intrare şi ieşire a gazului
$\Delta t_{g,in}$ — Δt_g la momentul iniţial
t_s — temperatura solidului
w — viteza gazului
w_m — viteza minimă de fluidizare
α_{gp} — coeficient parţial de transfer termic gaz — particulă solidă
ε — fracţia de goluri
$\varnothing_1$ — parametru calculat cu relaţia (2)
$\varnothing_2$ — parametru calculat cu relaţia (3)
λ_s — conductivitatea termică a solidului
indici: a — strat fluidizat agitat
p — strat fluidizat pulsat

Bibliografie

1. FLOAREA, O. şi JINESCU, G., „Procedee intensive în operaţiile unitare de transfer", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1975.
2. BOKUN, I. A. şi ZABRODSKY, S. S., în „Studiul transferului termic şi de masă în procese tehnologice şi aparate", Izd. Nauka Tekhnika, Minsk, 1966.
3. MASSIMILA, L. G., VOLPICELLI, L. şi RESO, G. Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. **62**, 1966, p. 103.
4. KOBAYASHI, M., RAMASWANI, D. şi BRAZELTON, V. I., Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. **66**, nr. 105, 1970. p. 47.
5. BORODULEYA, V. A., EFREMTSEV, V. S. şi TSEDIK, V. A., în „Drying of Solids" (ed. A. S. Mujumdar), Wiley Eastern Limited, New Delhi, 1986.
6. BELIK, L., Chem. Ing. Tehn. nr. 32, 1960, p. 4.
7. ZABRODSKY, S. S., BOKUN, I. A., Trans. US ABC Rept. ALL. Trans., 1968, p. 593.
8. BORODULYA, V. A., EFREMTSEV, V. S., SHACHENOK, M. P. şi TSEDIK, V. A., Proc. 6-th National Drying Conference, Czechoslovacia, Bratislava, **1**, nr. 198, p. 185.
9. JINESCU, G., BALABAN, C. şi MITITELU, M., Rev. Chim. (Bucureşti) nr. 8, 1982, p. 750.
10. BREKKEU, R. A., LANCASTER, B. B. şi WEELCOK, T. P., Chem. Eng. Prog. Symp. Ser. **66**, nr. 101, 1970, p. 81.
11. BREKKEU, R. A., LANCASTER, B. B., şi WEELCOCK, I. P., Chem. Eng. Prog. Symp. Ser. **66**, nr. 105, 1970, p. 277.
12. ROOS, G., HILBERT, B. şi CONDERC, J. P., The Chem. Eng. Y, 13, 1977, p. 101.
13. KHALID, M. şi MUJUMDAR, A. S., in Drying '82, ed. A. S. Mujumdar, Hemisphere Publ. Corporation, 1982.
14. DAVIDSON, Y. F. şi HERRISON, D., „Fluidization", Academic Press, Londra şi New York, 1971.
15. FLOAREA, O., JINESCU, G., BALABAN, C., VASILESCU, P. şi DIMA, R., „Operaţii şi utilaje în industria chimică", Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1981.
16. BOTTERILL, J. S., „Fluid Bed Heat Transfer", Academic Press, Londra, New York, 1975.

Intrat în redacţie: 19.X.1988

recenzii

* * * „Surface Organometallic Chemistry: Molecular Approaches to Surface Catalisis." **Chimia compuşilor organometalici de suprafaţă: o abordare moleculară a catalizei eterogene.** Editori: J. M. Basset, B. C. Gates şi alţii. NATO-ASI Series, Series C, No. 231. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht-Boston-London, 1988, 330 pag.

Progresele considerabile înregistrate în ultimele cîteva decenii în chimia compuşilor organometalici au deschis recent calea unei noi ramuri de cercetare, chimia compuşilor organometalici *de suprafaţă*, adică studiul interacţiunilor care apar între aceşti compuşi şi suprafeţele oxidice, metalice sau zeolitice. Acest domeniu de cercetare este un domeniu interdisciplinar, implicînd participarea chimiştilor din diverse specialităţi — chimia anorganică, chimia compuşilor organometalici, chimia suprafeţei, cataliză. El prezintă, de asemenea, o importanţă majoră, atît pe tărîm fundamental, cît şi din punct de vedere aplicativ, deoarece rezultatele cercetării pot duce — şi în numeroase cazuri au dus deja — la o înţelegere mai profundă, la nivel molecular, a proceselor catalitice şi, pe de altă parte, la producerea unor catalizatori noi, mai eficienţi pentru anumite procese industriale, la „croirea pe măsură" a unor catalizatori destinaţi unor reacţii specifice.

Domeniul se află încă într-un stadiu incipient de dezvoltare, mai ales din cauza disparităţii care există între gradul avansat al cunoştinţelor în ceea ce priveşte prepararea, structura şi proprietăţile compuşilor organometalici, pe de o parte, şi dificultatea sau chiar imposibilitatea caracterizării complete a suprafeţelor, a centrilor de suprafaţă cu care aceşti compuşi reacţionează (mai ales în cazul suprafeţelor care nu sînt monocristaline), pe de alta. Încurajant pentru succesul cercetărilor viitoare este însă faptul, deja cert stabilit, că reacţiile dintre complexul organometalic şi suprafaţă sînt de aceeaşi natură, în principiu, ca cele întîlnite în chimia moleculară: atac nucleofilic la liganzi, atac electrofilic la legătura metal—carbon, adiţie oxidativă, formare de aducţi acid—bază Lewis, reacţii redox, disproporţionare etc. Caracterizarea structurală a complecşilor formaţi pe suprafaţă face progrese rapide, cu ajutorul unor tehnici spectroscopice noi (FTIR, EXAFS, RMN pentru solide folosind izotopii ^1H, ^{27}Al, ^{29}Si şi rotaţia spinului nuclear sub unghi „magic", SIMS, difracţia X sub unghiuri mari etc.). Atît progresele înregistrate pînă la această dată, cît mai ales marile perspective pe care le deschide acest domeniu, au făcut necesară o întîlnire între specialişti şi o confruntare a rezultatelor şi a punctelor lor de vedere. Ea a fost organizată de Institutul de cercetări avansate al NATO în 1986 la Le Rouret (Franţa), iar principalele referate şi comunicări prezentate fac obiectul acestei interesante lucrări. Lucrarea se deschide cu un cuprinzător raport al întîlnirii, care sintetizează situaţia şi perspectivele în cinci subdomenii relevante — reacţia dintre compuşii organometalici şi oxizi, zeoliţi şi metale; modele moleculare de oxizi, metale şi suprafeţe complexe; sinteza unor noi suporţi poroşi; abordarea moleculară a mecanismului reacţiilor de suprafaţă şi cataliza. În fiecare secţiune se face o trecere în revistă detaliată a rezultatelor obţinute pînă în prezent şi se fac recomandări privind direcţiile de cercetare care se impun în viitor.

Celelalte 14 lucrări incluse în volum se grupează, ca preocupări, în aceleaşi domenii. Dintre compuşii organometalici care pot servi ca precursori de catalizatori, de cele mai extinse studii s-au bucurat pînă acum carbonilii metalici, dar şi alţi liganzi decît carbonilul au fost luaţi în consideraţie. Pînă acum, conform comunicărilor, s-au studiat în detaliu interacţiunile dintre zeci de tipuri de carbonili (de Fe, Ni, Co, Mn, Os, Rh, Ru, Pt etc.) şi suprafeţe foarte variate (alumine, MgO, SiO_2, zeoliţi etc.), în condiţii, de asemenea, variate, obţinîndu-se, după tratamente termice de descompunere a complecşilor de suprafaţă formaţi, particule homo-, bi- sau multimetalice legate de suport, cu dimensiuni foarte mici, monodisperse şi foarte stabile la sinterizare. Pentru complexarea compuşilor organometalici mari (de exemplu a ftalocianinelor) în cavităţile zeolitice a fost necesară cercetarea mai profundă a unei noi clase de zeoliţi, cei alumino-fosfatici, care pot oferi o varietate mare de dimensiuni de pori, printre care şi foarte mari (pînă la 0,8 nm), precum şi o varietate mai mare de structuri cristaline decît a zeoliţilor tradiţionali. Patru dintre lucrări sînt dedicate preparării şi caracterizării zeoliţilor şi argilelor, şi reacţiilor lor de suprafaţă cu diverşi compuşi organometalici. Un indice alfabetic detaliat permite localizarea cu uşurinţă a subiectelor de interes.

Cartea poate fi deosebit de utilă specialiştilor implicaţi în prepararea şi caracterizarea catalizatorilor — mai ales a celor care pornesc de la un precursor organometalic — şi, în general, tuturor celor interesaţi de chimia compuşilor organometalici şi de interacţiunea acestora cu suportul.

A. BUTUCELEA

COSTICĂ STRĂTULĂ
MARIA TOMESCU
ILIE CHEȚA

Metodă pentru calculul înălțimii de umplutură în coloanele de umidificare

C.Z.: 66.093.2

Lucrarea prezintă o nouă metodă pentru calculul înălțimii stratului de umplutură necesar realizării unui anumit grad de umidificare a aerului sau azotului. Metoda se bazează pe prelucrarea unui număr mare de date experimentale obținute într-o instalație de laborator și permite calculul și în cazurile în care nu se poate aplica metoda clasică Merkel, bazată pe numărul de unități de transfer.

The paper presents a new method of calculing the height of the filled column necessary to the humidification of the air or of the nitrogen. The method is based on the processing of quite a number of experimental data obtained on a laboratory equipment and makes possible the calculation for cases where the classical Merkel method based on the number of transfer units cannot be used.

В работе представлен новый метод расчета высоты слоя насадки, необходимой для обеспечения определенной степени увлажнения воздуха или азота. Метод основан на обработке большого количества экспериментальных данных, полученных на лабораторной установке и делает возможным проведение расчёта и в тех случаях, когда классический метод Меркела, основанный на числе единиц передачи, не может быть применён.

Conform lucrării [3], utilizarea metodei Merkel, care folosește diferența de entalpie ca forță motrice pentru calculul numărului de unități de transfer în operația de umidificare a aerului sau azotului, este posibilă și duce la rezultate bune în cazul turnurilor de răcire a apei industriale sau în cazul coloanelor de umidificare, unde domeniul de variație a temperaturii este mic și nu se cere un grad avansat de umidificare. În aceste cazuri, forța motrice ΔF a procesului este pozitivă pe tot domeniul de temperatură din coloană (de la temperatura T_{L2} de intrare a apei la vîrful coloanei, pînă la temperatura T_{L1} de ieșire). Cînd se urmărește realizarea unui grad avansat de umidificare a gazului și o recuperare avansată a căldurii sensibile a apei (un domeniu mare de temperatură $T_{L2} \div T_{L1}$), metoda Merkel nu se mai poate folosi, deoarece dreapta de operare, fie devine tangentă la curba de echilibru și forța motrice ΔF este egală cu zero, fie intersectează curba de echilibru și forța motrice ΔF se va schimba ca semn (va fi pozitivă pe un domeniu și negativă pe celălalt) și va trece și prin zero. Din acest motiv, în această lucrare, s-a încercat să se elaboreze o metodă pentru calculul înălțimii de umplutură necesară realizării unui anumit grad de umidificare a aerului sau azotului.

Conf. dr. ing. COSTICĂ STRĂTULĂ, ing. MARIA TOMESCU și ing. ILIE CHEȚA, Institutul de Petrol și Gaze — Ploiești.

I. Experimentări de laborator privind umidificarea aerului la presiunea atmosferică

Datele din literatură și toate considerațiile privind calculul numărului de unități de transfer se referă numai la cazul cînd transferul simultan de masă și căldură are loc într-un singur sens: de la lichid (apă) la aer sau azot. Din considerații teoretice și pe baza unor date experimentale privind antrenarea cu gaz inert a sistemelor monocomponent [2], rezultă că, în funcție de debitele celor două fluxuri în contracurent (apă și aer) și de temperaturile de intrare ale acestora, este posibil ca, în partea superioară a coloanei, transferul de masă și căldură să aibă loc de la apă la gaz, iar în partea inferioară de la gaz la apă, respectiv, apa să părăsească baza coloanei cu o temperatură mai mică decît a gazului. Pentru evidențierea cantitativă a acestor fenomene și corelarea parametrilor implicați în procesul de umidificare, s-a realizat instalația din figura 1.

A. *Schema instalației și descrierea procesului*

Instalația din figura 1 este constituită din: *1*— regulator de debit pe circuitul de aer; *2*— rotametru de gaz; *3*—balon de colectare a apei răcite; *4*.—coloană argintată cu umplutură formată din inele Raschig de 7×7×1,5 mm; *5*— termostat pentru producerea de apă caldă; *6*— condensator — răcitor; *7*— vas separator de faze; *8*— contor de gaz; *9* și *10*— cilindri de prelevare a apei; *11*, *12*, *13*, *14* — termometre.

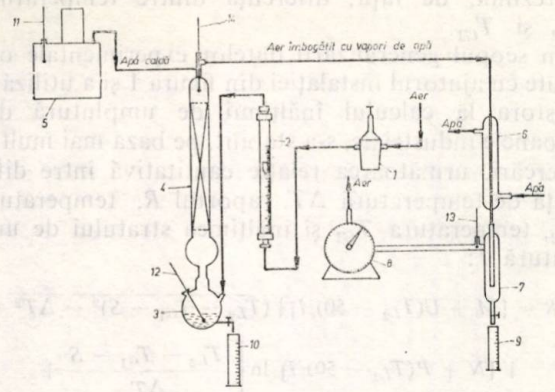


Fig. 1. Schema instalației de laborator pentru umidificarea aerului.

Modul de funcționare a instalației este următorul: aerul preluat din rețeaua de aer comprimat trece prin regulatorul *1*, rotametrul *2* și intră la baza coloanei de umidificare *4*, respectiv, în balonul *3*. În contracurent cu apa caldă furnizată de termostatul *5*, aerul se saturează cu apă pînă la o temperatură oarecare și părăsește coloana pe la vîrf, trece prin condensatorul *6*, care răcește gazul pînă la temperatura inițială de intrare, și prin vasul separator de faze *7*, din care gazul separat se înregistrează în contorul *8*, iar apa rezultată prin condensare se măsoară în cilindrul *10*. Apa caldă introdusă la vîrful coloanei *4* se găsește, parțial, în balonul *3* și cilindrul *10* și, parțial, în cilindrul *9*.

B. *Condițiile de lucru și mărimile înregistrate și calculate*

Experiențele s-au efectuat în mai multe variante:

1. S-a variat înălțimea stratului de umplutură I ($I = 0{,}83$; $0{,}55$; $0{,}28$ m).

2. S-a variat temperatura T_{L2} de intrare a apei calde ($T_{L2} = 50$; 70; 80°C).

3. S-au variat debitele de apă și de aer, respectiv, raportul lor, păstrîndu-se în permanență condițiile apropiate de cele de înecare a coloanei [4].

Parametrii măsurați în aceste experimente au fost următorii:

— L_1 — grame apă prelevată la baza coloanei (cilindrul 10);

— L_c — grame apă rezultată prin condensarea vaporilor în condensatorul 6 (cilindrul 9);

— V — aer umed introdus la baza coloanei, l;

— G — aer uscat introdus la baza coloanei, g;

— T_{G1}, T_{G2} — temperatura de intrare, respectiv, ieșire a aerului din coloană, °C;

— T_{L2}, T_{L1} — temperatura de intrare, respectiv, ieșire a apei din coloană, °C;

— τ — durata experienței, s.

Pe baza lor s-au calculat:

a. Umiditatea teoretică U_T a aerului la ieșirea din coloană, corespunzătoare temperaturii T_{G2}

$$U_T = 0{,}622 \frac{P_A}{P - P_A}, \frac{\text{grame apă}}{\text{grame aer uscat}} \qquad (1)$$

unde P reprezintă presiunea atmosferică, iar P_A — presiunea de vapori a apei la temperatura T_{G2}.

b. Umiditatea experimentală U_E a aerului la ieșirea din coloană:

$$U_E = \frac{L_c + L_{ai}}{G_{aer}}, \frac{\text{grame apă}}{\text{grame aer uscat}} \qquad (2)$$

unde L_{ai} reprezintă grame vapori de apă în aerul saturat ce părăsește condensatorul *6* sau care intră în coloana *4*.

c. Eroarea de umiditate E_u:

$$E_u = \frac{U_T - U_E}{U_T} \cdot 100 \qquad (3)$$

Rezultatele obținute cu ajutorul instalației din figura 1 și în condițiile arătate pot fi considerate mai mult decît rezonabile, dacă se ține seama de faptul că eroarea de umiditate E_u a variat între $\pm 0{,}2$ și $1{,}8\,\%$.

II. Prelucrarea datelor experimentale și elaborarea metodei de calcul

Analiza datelor experimentale a arătat că diferența de temperatură ΔT a fluxurilor de lichid și gaz de la vîrful coloanei ($\Delta T = T_{L2} - T_{G2}$) depinde de înălțimea stratului de umplutură I, de temperaturile fluxului de lichid cald T_{L2} și de raportul R al fluxurilor termice ale lichidului și gazului care alimentează coloana de umidificare

$$R = \frac{L_2 h_{L2}^{T_{L2}}}{G H_G^{T_{G1}}} \qquad (4)$$

unde:

L_2 reprezintă debitul de apă caldă, ce alimentează coloana;

G — debitul de aer uscat ce alimentează coloana;

$h_{L2}^{T_{L2}}$ — entalpia lichidului cald, la temperatura T_{L2} de intrare în coloană;

$H_G^{T_{G1}}$ — entalpia aerului umed exprimată pe unitatea de aer uscat la temperatura T_{G1} de intrare în coloană.

Reprezentînd grafic variația diferenței de temperatură ΔT cu temperatura T_{L2}, raportul R și înălțimea stratului de umplutură I au rezultat curbele din figurile 2—4. Se observă că pentru $T_{L2} =$ constant, diferența ΔT scade cu creșterea raportului R și cu creșterea înălțimii stratului de umplutură I. În ceea ce privește influența înălțimii stratului de umplutură asupra diferenței ΔT, se observă că aceasta scade cu scăderea temperaturii T_{L2}, astfel că pentru $T_{L2} = 50$°C sau mai puțin, influența este practic nulă. Din figurile 3 și 4, se constată, de asemenea, că influența înălțimii stratului de umplutură asupra diferenței de temperatură ΔT scade și cu scăderea raportului R și se anulează atunci cînd R devine egal cu zero. Ordonata la origine a curbelor $\Delta T = f(R)$ pentru o valoare a temperaturii T_{L2}

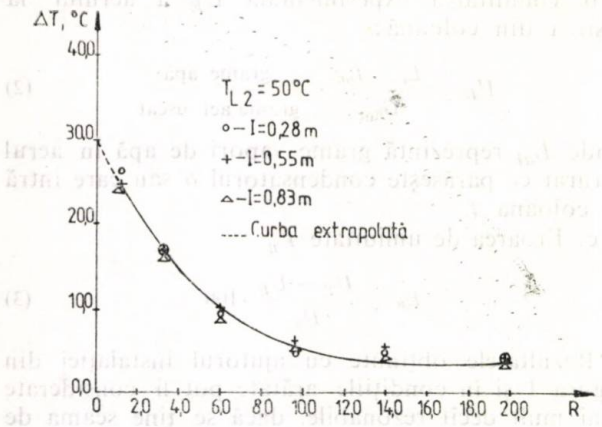


Fig. 2. Variația diferenței ΔT cu raportul R pentru T_{L_2} = = 50°C și I = 0,83; 0,55 și 0,28 m.

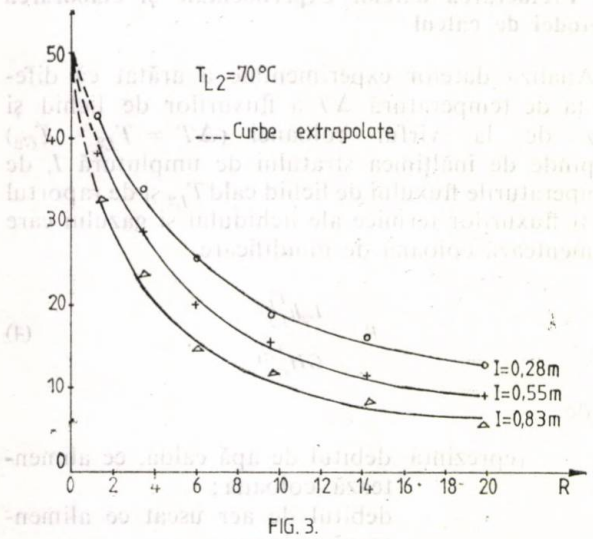


FIG. 3.

Fig. 3. Variația diferenței ΔT cu raportul R pentru T_{L_2} = = 70°C și I = 0,83; 0,55 și 0,28 m.

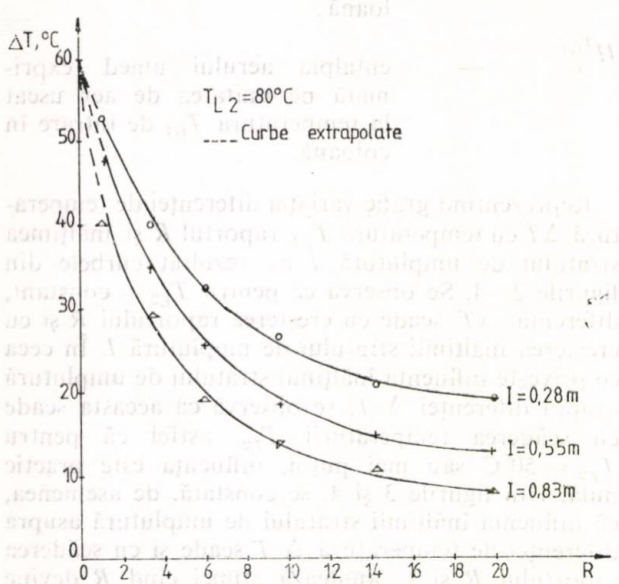


Fig. 4. Variația diferenței ΔT cu raportul R pentru T_{L_2} = = 80°C și I = 0,83; 0,55 și 0,28 m.

reprezintă, de fapt, diferența dintre temperatura T_{L_2} și T_{G_1}.

În scopul generalizării datelor experimentale obținute cu ajutorul instalației din figura 1 și a utilizării acestora la calculul înălțimii de umplutură din coloanele industriale, s-a stabilit, pe baza mai multor încercări, următoarea relație cantitativă între diferența de temperatură ΔT, raportul R, temperatura T_{L_2}, temperatura T_{G_1} și înălțimea stratului de umplutură I:

$$R = [M + U(T_{L_2} - 50)/I]\sqrt{(T_{L_2} - T_{G_1} - S)^2 - \Delta T^2} + \\ + [N + P(T_{L_2} - 50)/I] \ln\left[\frac{T_{L_2} - T_{G_1} - S}{\Delta T} + \right. \\ \left. + \sqrt{\left(\frac{T_{L_2} - T_{G_1} - S}{\Delta T}\right)^2 - 1}\right] \quad (5)$$

în care M, U, N, P și S sînt constante.

Valorile acestor constante prezentate în tabelul 1 au fost stabilite prin prelucrarea datelor experimentale, reprezentate în figurile 2—4 cu ajutorul unui program de calcul, bazat pe metoda regresiei liniare multiple.

Relația (5) oferă rezultate bune pentru valori ale lui R din intervalul (0—20), acoperitor pentru toate situațiile de interes practic.

Deoarece, în relația (5), diferența de temperatură ΔT apare într-o formă implicită, calculul diferenței de temperatură corespunzătoare unor valori date ale mărimilor T_{L_2}, I și T_{G_1} se efectuează printr-o metodă iterativă oarecare, de exemplu metoda înjumătățirii intervalului.

În figurile 5—7 sînt reprezentate comparativ valorile experimentale și calculate ale diferenței de temperatură ΔT. Se constată o bună concordanță.

Relația (5) este valabilă pentru o umplutură formată din inele Raschig de dimensiuni 7×7×1,5 mm, cu care s-a efectuat experimentul în laborator. Această umplutură are o arie specifică de 620 m^2/m^3 de umplutură și un volum liber de 0,64 m^3/m^3 de umplutură. Pentru calculul înălțimii stratului de umplutură dintr-o coloană industrială, prevăzută cu umpluturi cu inele Raschig de dimensi-

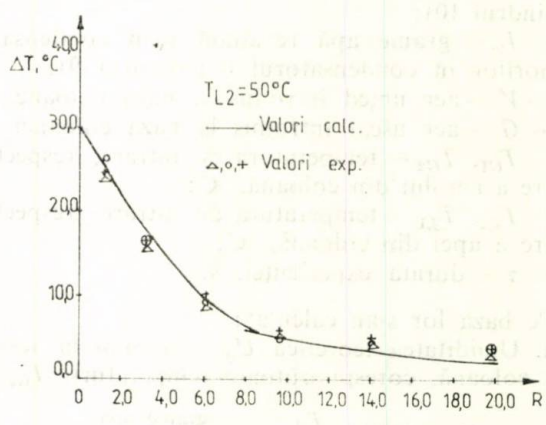


FIG. 5.

Fig. 5. Compararea valorilor ΔT calculate din relația (5) cu valorile experimentale pentru T_{L_2} = 50°C.

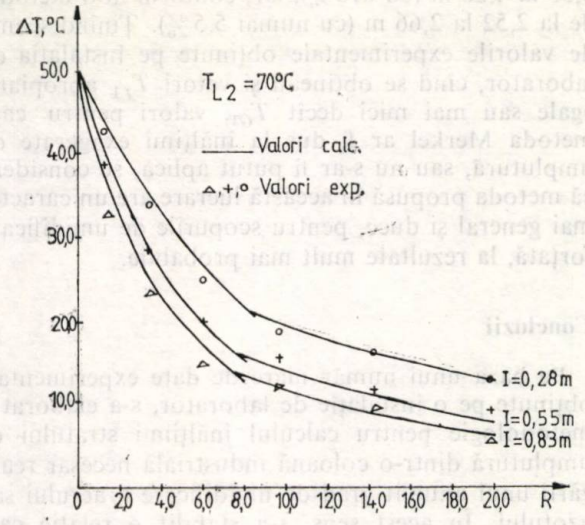


FIG. 6.

Fig. 6. Compararea valorilor ΔT calculate din relația (5) cu valorile experimentale pentru $T_{L_2} = 70°C$.

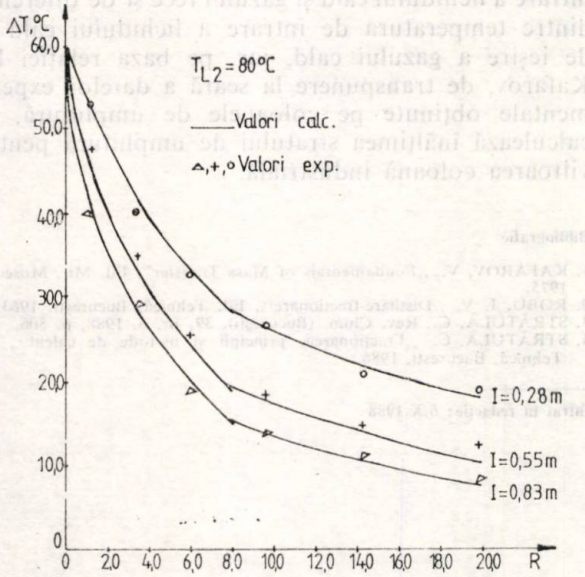


Fig. 7. Compararea valorilor ΔT calculate din relația (5) cu valorile experimentale pentru $T_{L_2} = 80°C$.

uni mult mai mari, se utilizează relația lui K a f a r o v [1] de transpunere la scară industrială a datelor de pe model (date de laborator), și anume:

$$\frac{I_1}{I_2} = \left(\frac{a_2}{a_1}\right)^{1,3} \left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}\right)^{1,3} \quad (6)$$

unde:

I reprezintă înălțimea stratului de umplutură, m;
a — aria specifică a umpluturii, m^2/m^3 de umplutură;
ε — volumul liber al umpluturii, m^3/m^3 umplutură;
1,2 — indici care se referă la model respectiv la scara industrială.

Ținînd seama de relațiile (5) și (6), calculul înălțimii stratului de umplutură pentru umidificarea aerului sau azotului decurge astfel:

1. Se dau debitele de apă caldă și gaz uscat (L_2 și G) și temperaturile acestora T_{L2} și T_{G1}.
2. Se fixează temperatura gazului T_{G2} în funcție de scopul dorit și temperatura lichidului T_{L1}.
3. Se calculează umiditatea gazului la temperatura T_{G2} și T_{G1}.
4. Din bilanțul material și termic din jurul coloanei de umidificare se calculează debitul de lichid L_2 [3]:

$$L_2 = \frac{G(H_{G_2} - H_{G_1}) - h_{L_1}(U_2 - U_1)}{h_{L_2} - h_{L_1}} \quad (7)$$

unde:

G reprezintă debitul de azot uscat, kg/h;
H_G — entalpia gazului umed, kJ/kg gaz uscat;
h_L — entalpia lichidului, kJ/kg;
U — umiditatea gazului, kg vapori de apă/kg de gaz uscat;
1,2 — indici care se referă la condițiile de la baza coloanei, respectiv, de la vîrf.

5. Se calculează diferența de temperatură $\Delta T = T_{L2} - T_{G2}$.
6. Se calculează raportul R din relația (4).
7. Din relația (5), se calculează înălțimea stratului de umplutură I_1 la scara de laborator, formată din inele Raschig, avînd următoarele caracteristici: $a_1 = 620\ m^2/m^3$; $\varepsilon_1 = 0,64\ m^3/m^3$, printr-o metodă iterativă.
8. Se alege umplutura de inele Raschig pentru coloana industrială și din literatură se citesc caracteristicile a_2 și ε_2.
9. Din relația (6), se calculează I_2.

E x e m p l u l 1. Să se calculeze înălțimea stratului de umplutură pentru o coloană de umidificare a azotului în următoarele condiții de lucru:
— presiunea de lucru din coloană 10,13 bar;
— temperatura de intrare a apei $T_{L2} = 130°C$;
— temperatura de ieșire a apei $T_{L1} = 50°C$;
— temperatura de intrare a azotului $T_{G1} = 30°C$;
— temperatura de ieșire a azotului $T_{G2} = 100°C$;
— debitul de azot uscat 131 644 kg/h.

— R e z o l v a r e

Se calculează diferența ΔT:

$$\Delta T = T_{L_2} - T_{G_2} = 130 - 100 = 30°C.$$

Din ecuația de bilanț material și termic din jurul coloanei, ecuația (7) se calculează debitul de lichid L_2:

$$L_2 = \frac{131644(295,5 - 38,1) - 209,3\ (0,0714 - 0,0027)}{546,4 - 209,3} =$$

$$= 100\ 519\ kg/h.$$

Se calculează raportul R din ecuația (4):

$$R = \frac{100519 \cdot 546,4}{131644 \cdot 38,1} = 10,95.$$

Din ecuația (5), folosind constantele din tabelul 1 pentru $R > 8$, rezultă înălțimea stratului de umplutură I_1. În acest scop, s-a folosit metoda înjumătățirii intervalului. A rezultat $I = 0,455$ m.

Din ecuația (6), rezultă înălțimea stratului de umplutură I_2 pentru coloana industrială. Se va folosi o umplutură din inele Raschig de dimensiuni $25\times25\times3$ mm și caracteristici: $a_2 = 195$ m^2/m^3 și $\varepsilon_2 = 0{,}75$ m^3/m^3. Rezultă:

$$\frac{0{,}455}{I_2} = \left(\frac{195}{620}\right)^{1{,}3}\left(\frac{0{,}64}{0{,}75}\right)^{1{,}3}; \quad I_2 = 2{,}52 \text{ m.}$$

Comparînd valoarea menționată cu cea obținută prin metoda clasică a lui Merkel [3], folosind pentru calculul coeficientului de transfer de masă, respectiv, al înălțimii unității de transfer relația lui Semmelbauer ($I_2 = 0{,}55$ m), rezultă că aceasta este de patru ori mai mare.

Dacă în exemplul 1 se consideră $T_{L1} = 40$°C, atunci, prin repetarea calculelor, rezultă următoarele valori:

$L_2 = 89430$ kg/h; $R = 9{,}7$; $I_1 = 0{,}480$; $I_2 = 2{,}66$ m.

Dacă se repetă calculul și prin metoda Merkel, rezultă $I_2 = 4{,}26$ m, valoare de 1,5 ori mai mare decît cea obținută prin relațiile (5) și (6). Deci, prin

Tabelul 1

VALORILE CONSTANTELOR DIN RELAȚIA (5)

R	M	U	N	P	S
≤ 8	$-0{,}1105$	$-0{,}804\cdot10^{-3}$	5,1217	0,0753	0,0
> 8	$-0{,}4493$	$-0{,}183\cdot10^{-2}$	10,433	0,1804	20,0

scăderea temperaturii T_{L1} de la 50 la 40°C, respectiv, prin scăderea debitului de lichid de la 100 519 kg/h la 89 430 kg/h, înălțimea stratului de umplutură ar trebui să crească, conform metodei Merkel, de la 0,55 la 4,26 m (cu 670%), iar, conform noii metode, de la 2,52 la 2,66 m (cu numai 5,5%). Ținînd seama de valorile experimentale obținute pe instalația de laborator, cînd se obțineau și valori T_{L1} apropiate, egale sau mai mici decît T_{G1}, valori pentru care metoda Merkel ar fi dus la înălțimi exagerate de umplutură, sau nu s-ar fi putut aplica, se consideră că metoda propusă în această lucrare are un caracter mai general și duce, pentru scopurile de umidificare forțată, la rezultate mult mai probabile.

Concluzii

Pe baza unui număr mare de date experimentale obținute pe o instalație de laborator, s-a elaborat o metodologie pentru calculul înălțimii stratului de umplutură dintr-o coloană industrială necesar realizării unui anumit grad de umidificare a aerului sau azotului. În acest sens, s-a stabilit o relație care permite calculul înălțimii stratului de umplutură în coloana de laborator, în funcție de raportul fluxurilor termice ale lichidului și gazului care vor alimenta coloana industrială, de temperaturile de intrare a lichidului cald și gazului rece și de diferența dintre temperatura de intrare a lichidului cald și de ieșire a gazului cald, iar, pe baza relației lui Kafarov, de transpunere la scară a datelor experimentale obținute pe coloanele de umplutură, se calculează înălțimea stratului de umplutură pentru viitoarea coloană industrială.

Bibliografie

1. KAFAROV, V., „Fundamentals of Mass Transfer", Ed. Mir, Moscova 1975.
2. ROBU, I. V. „Distilare-fracționare", Ed. Tehnică, București, 1963.
3. STRĂTULĂ, C., Rev. Chim. (București), 39, nr. 6, 1988, p. 506.
4. STRĂTULĂ, C. „Fracționarea, principii și metode de calcul", Ed. Tehnică, București, 1986.

Intrat în redacție: 6.X.1988

brevete

PROCEDEU PENTRU PURIFICAREA 2-ETILANTRACHINONEI

Brevet R.S.R. nr. 94222

Procedeul pentru purificarea 2-etilantrachinonei constă în recristalizarea acesteia dintr-un solvent ales dintre alcool izopropilic și izobutilic, la temperatura de 75—95°C și la un raport în greutate 2-etilantrachinonă/solvent de 1/8—1/10.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

— permite obținerea 2-etilantrachinonei de puritate avansată cu un randament de peste 90%;

— utilizează un procedeu simplu cu consum redus de energie.

Dosar nr. 123453
Data înregistrării: 28.05.86
Data publicării: 30.05.88
Int. Cl.[4]: CO7C49/475

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice, Centrul de Chimie Organică
Titular: Centrul de Cercetări Fibre Chimice, Săvinești, Piatra-Neamț.

PROCEDEU DE OBȚINERE A OXIDULUI DE CADMIU

Brevet R.S.R. nr. 93754

Procedeul conform invenției constă în tratarea suspensiei de hidroxid de cadmiu rezultat în procese hidrometalurgice cu acid sulfuric la pH = 1,5—2 purificarea soluțiilor de sulfat de cadmiu și metale comune prin tratare cu apă amoniacală la pH = 10,5—11 și cu hidroxid de sodiu, precipitarea cadmiului cu carbonat de sodiu și descompunerea carbonatului de cadmiu format la 410—430°C, la oxid de cadmiu.

Procedeul conform invenției prezintă avantajul folosirii unor materii prime impure și cu conținut scăzut de cadmiu, pentru obținerea oxidului de cadmiu pur cu randament ridicat.

Dosar nr. 122585
Data înregistrării: 17.03.1986
Data publicării: 29.02.88
Int. Cl.[4]: C01G9/06

Solicitant: Institutul de Cercetare și Proiectare pentru Metale Neferoase, Baia Mare.
Titular: Întreprinderea Metalurgică de Metale Neferoase, Copșa Mică.

ELENA HOPÎRTEAN

Prepararea și funcționarea senzorilor electrochimici potențiometrici. Electrodul de sticlă de *p*H

C.Z.: 621.3.083.5

Se prezintă principalele aspecte teoretice ale electrodului de sticlă de pH: potențialul electrodului și dependența funcției de răspuns la pH de compoziția oxidică a sticlei electrodice; mecanismul reacției chimice dintre sticla silicatică și diferiți agenți chimici din mediul de măsură, influența potențialului de joncțiune lichidă asupra corectitudinii măsurătorilor de pH etc. Se expun principalele caracteristici funcționale ale electrozilor de sticlă de pH, cu sublinierea limitărilor impuse de acestea în procesul de realizare și utilizare a electrozilor de sticlă. Se dau cîteva dintre rezultatele proprii obținute în elaborarea de sticle electrodice litice specifice scopului urmărit: utilizare în mediul puternic bazic, puternic salin și la temperatură ridicată; utilizare la temperaturi coborîte; utilizare pentru obținere de electrozi miniaturizați etc.

The main theoretical aspects of the pH glass electrode are presented: the potential of the electrode and the dependence of the pH response on the oxidic composition of the electrode glass: the mechanism of the chemical reaction between the silicate glass and different chemical agents in the measuring medium; the influence of the liquid junction potential on the validity of the pH determination a.s.o. The main functional characteristics of the pH glass electrodes and the limitations they impose in the development and application of the glas electrodes are presented. Some of the results obtained in the manufacturing of electrode lithium glass are given. They are applied in strongly basic, and strongly salty media, at high temperatures; at law temperatures; for the obtaining of miniaturized electrodes, a.s.o.

Излагаются основные теоретические аспекты стеклянного электрода pH: потенциал электрода и зависимость ответной функции на pH от оксидного состава стекла для изготовления электрода; механизм химической реакции между силикатным стеклом и различными химическими агентами, находящимися в замеряемой среде, влияние потенциала соединения жидкости на правильность измерения pH и т.п. Описаны главные функциональные характеристики стеклянных электродов pH, причём подчёркиваются определяемые ими пределы в процессе осуществления и использования стеклянных электродов. Приводится несколько собственных результатов, полученных при разработке электродных литиевых стёкол специфических для преследуемой цели: использование в сильно основной и сильно засоленной среде и при высоких температурах; использование при низких температурах; использование для получения миниатюризированных электродов и т.п.

Pentru determinarea parametrilor unui sistem chimic (*p*H, concentrație, temperatură, timp etc.) se utilizează aparatele (instrumentele) de măsură. În schema de principiu a fiecăruia dintre acestea (fig. 1) se distinge traductorul de intrare (senzorul sau detectorul), sensibil la acțiunea unuia dintre factorii excitanți ai sistemului de studiat (P_i), pe care îl transformă în semnalul de ieșire (P_i'). Semnalul de ieșire rezultat din acțiunea celorlalți factori asupra sistemului se concretizează în P_f' — atribuit fondului. Traductorul de ieșire preia semnalul de la sistemul intermediar și îl transformă într-o mărime fizică direct accesibilă (potențial, curent etc.) prin intermediul sistemului de afișare al aparatului.

Senzorii sînt, deci, generatori de informație. Aceștia trebuie să îndeplinească următoarele cerințe:

— să posede o funcție de transfer $P_i' = f(P_i)$, stabilă și reproductibilă (preferabil liniară), într-un interval cît mai larg de concentrație;

— să posede sensibilitate ($S = P_i'/P_i$ să fie cît mai mare);

— să posede o limită de detecție cît mai coborîtă; limita de detecție se definește ca fiind concentrația care corespunde valorii medii a semnalului de ieșire, care, cu o probabilitate aleasă, se deosebește de semnalul mediu al fondului sau de suma semnal mediu fond + semnal mediu interferenți;

Dr. ELENA HOPÎRTEAN, Institutul de Chimie, Cluj-Napoca.

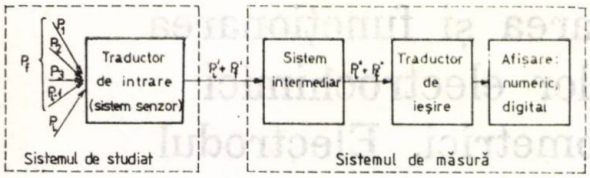


Fig. 1. Schema de principiu a unui aparat (instrument) de măsură.

— selectivitatea senzorului (definită ca raport între semnalul de ieşire în absenţa interferenţilor şi cel obţinut în prezenţa interferenţilor) să fie cît mai bună (pentru cazul ideal are valoarea 1);

— viteza de răspuns a senzorului să fie mare;

— senzorul nu trebuie să modifice sesizabil, în decursul funcţionării, valoarea parametrului de măsurat.

După natura fenomenului care stă la baza funcţionării senzorilor, aceştia pot fi:

— mecanici (vitezometru, barometru etc.);

— fizici (termometru, fotocelulă etc.);

— fizico-chimici:

— electrochimici: potenţiometrici, conductometrici, amperometrici etc.

— termochimici (celula entalpimetrică);

— opticochimici (indicatorii de *p*H, reactivii);

— magnetochimici (celula RMN) etc.

Între senzorii electrochimici, cei potenţiometrici ocupă un loc extins. Aceştia servesc la determinări prin metode potenţiometrice, constituind traductorul de intrare al aparatelor de laborator şi industriale elaborate în scopul efectuării de analize sau de control analitic industrial: *p*H-metre, ionometre, titratoare potenţiometrice automate, polarografe, coulometre etc.

Prin funcţia de transfer proprie (funcţie electrodică = = corelaţia dintre potenţialul electrodului şi concentraţia unui anumit ion din soluţie), electrodul oferă chimistului analist posibilitatea de a urmări în mod selectiv şi continuu concentraţia ionului respectiv în soluţia de determinat. Multitudinea de aplicaţii practice ale acestora (determinări prin potenţiometrie directă, titrări potenţiometrice, studii cinetice şi elucidări de mecanisme de reacţie, cercetări biochimice, control analitic industrial, controlul calităţii mediului etc.) subliniază serviciile deosebite pe care senzorii electrochimici potenţiometrici le aduc analizei chimice.

Între principalele etape ale dezvoltării domeniului se înscriu:

— descoperirea şi demararea cercetărilor pentru electrodul de sticlă de *p*H (1906);

— comercializarea electrozilor de sticlă de *p*H (după 1930);

— dezvoltarea electrozilor de sticlă cation-sensibili (după 1950);

— dezvoltarea electrozilor membrane ion-selectivi solizi şi lichizi (după 1960);

— dezvoltarea electrozilor pentru gaze, enzime, etc., (după 1970);

— descoperirea tranzistorilor ion-sensibili cu efect de cîmp (ISFET) (după 1970).

Principalele avantaje ale electrozilor membrane ion-selectivi le constituie simplitatea tehnicii de măsură şi a instrumentaţiei. Expunerea se va referi la aspectele teoretice şi practice ale celui mai răspîndit senzor electrochimic potenţiometric, electrodul de sticlă de *p*H.

1. Aspecte teoretice ale electrodului de sticlă de *p*H

Electrozii de sticlă răspund la ionii de hidrogen înalt-selectiv, nefiind influenţaţi de prezenţa agenţilor oxidanţi şi reducători sau de ioni ai metalelor grele. De asemenea, funcţionarea lor nu este limitată numai la medii apoase.

Descoperit de Cremer [1], în 1906, studiat apoi de Haber şi Klemensiewicz [2] în 1909 sub aspectul cantitativ al răspunsului la ionii H+, electrozii de sticlă au cunoscut în continuare o dezvoltare continuă [3, 4]. Merită a fi menţionate studiile lui MacInes şi Dole [5] referitoare la corelaţia dintre răspunsul la *p*H şi compoziţia sticlei electrodice sodice. Dezvoltarea electrozilor de *p*H cu sticlă litică multicomponentă [6—8] a rezolvat multe dintre neajunsurile electrozilor de sticlă sodică (în special extinderea răspunsului electrodului la capăt de scală de *p*H).

O primă interpretare a funcţionării electrodului de sticlă considera sticla ca un conductor electrolitic, astfel încît membrana de sticlă interpusă între două soluţii apoase de electrolit determină apariţia unei celule de concentraţie a cărei forţă electromotoare este determinată de diferenţa de potenţial chimic al ionilor de hidrogen din cele două soluţii separate de membrană, din care derivă relaţia:

$$E = \text{const.} + \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{H+})_1}{(a_{H+})_2},$$

în care $a_{H}+$ reprezintă activitatea ionilor de hidrogen, iar indicii 1 şi 2 se referă la cele două soluţii separate de membrană.

Teoria potenţialului electrodului de sticlă trebuie să interpreteze cantitativ următoarele caracteristici ale electrodului: dependenţa potenţial-*p*H; influenţa altor ioni asupra funcţiei de răspuns, $E = f(pH)$; influenţa structurii şi compoziţiei sticlei asupra funcţiei de răspuns; dependenţa de timp a potenţialului electrodului.

Teoriile referitoare la potenţialul electrodului de sticlă se pot grupa în:

a) teorii ale potenţialului interfacial:

— teoria distribuţiei ionilor [2, 9];

— teoria adsorbţiei ionilor [10, 11];

— teoria mecanic-statistică [12—14];

— teoria schimbului ionic [15—17];

b) teorii ale potenţialului de difuziune:

— teoria membranelor semipermeabile [1, 18—19];

— teoria joncţiunii lichide [20, 21];

c) teoria unificată [22—26].

Teoria schimbului ionic elaborată de Nikolskii şi colaboratorii [15—17] lansează ideea existenţei în sticlă a mai multor tipuri de grupări schimbătoare de ioni, care diferă între ele ca tărie de legătură a ionilor mobili, şi reuşeşte să dea relaţii care descriu în mod satisfăcător potenţialul de membrană al electrodului de sticlă, relaţii în care se introduc şi factori care depind de compoziţia sticlei.

Buck [26] dă expresia potenţialului generalizat pentru membrana de sticlă cu grupări eterogene, luînd în considerare atît varianta de schimb ionic a lui Nikolskii, cît şi cea de comportare neideală de tip „*n*" a lui Eisenman.

În interpretarea tăriei de legătură diferită a ionilor H+ şi M+ la grupările ionogene din sticlă, s-a plecat de la considerentul că aceasta este determinată de starea învelişului electronic al oxigenului, de care este legat ionul mobil, stare asupra căreia acţionează ionii din jur [27]. În funcţie de natura ionului transformator de reţea, învelişul electronic al oxigenului poate fi diferit deformat, contribuind astfel la diferite tării de legare a ionilor M^+, respectiv H+. Dacă ionii pozitivi din vecinătatea oxigenului (R^{n+}) au un puternic efect de polarizare, acesta va lega slab ionii M^+, respectiv H+, de unde şi denumirea de grupări „puternic acide" dată grupărilor din sticlă, care leagă în acest mod ionii M^+ şi H+. Se menţionează că R^{n+} poate fi: Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, La^{3+}, Y^{3+}, Ce^{4+}, Ti^{4+}, Zr^{4+} etc.

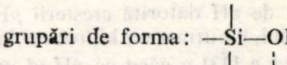
Dacă acţiunea de polarizare a ionilor transformatori de reţea este slabă, învelişul electronic al oxigenului este slab polarizat, legarea ionilor M^+ şi H+ este puternică, grupările respective sînt de tip „acid slab", şi funcţia H se extinde spre mediu bazic.

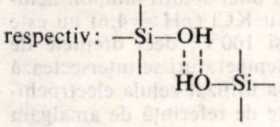
Prin existenţa în sticlă a următoarelor stări ale oxigenului, Shults [27] explică proprietăţile electrodice ale sticlelor de diferite compoziţii:

starea de punte a oxigenului: —Si—O—Si— (I)

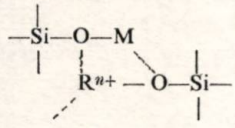
a căror tărie şi proporţie în sticlă determină stabilitatea acesteia;

—oxigenul din grupările polare: —Si—OM; —Si—OH (II)

care prin asociere dau grupări de forma: 

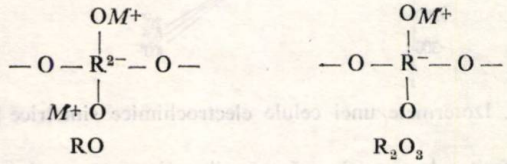
respectiv: 

— oxigenul în grupările asociate eterogene, formate prin introducerea în sticlă a oxizilor de tipul R_xO_y:

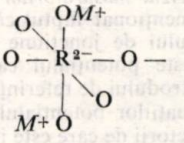


(III)

— oxigenul în grupările tetraedrice sau mai complicate:



RO R_2O_3

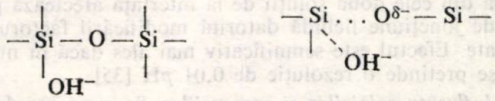


(IV)

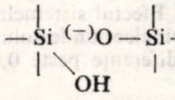
RO_2 (oxizii introduși)

În privința mecanismului reacției chimice dintre sticla silicatică și diferiți agenți chimici din mediul de măsură, Budd [28] consideră că ionii O^{2-}, OH^- și F^- exercită un atac nucleofil asupra siliciului, iar ionii H^+ (H_3O^+, respectiv acizii HX), exercită un atac electrofil asupra oxigenului din grupările schimbătoare de ioni. Moleculele de apă exercită un atac electrofil simultan cu cel nucleofil.

Pentru exemplificare se dă mecanismul atacului nucleofil exercitat de ionii OH^- din mediul de lucru asupra rețelei silicatice a sticlei:



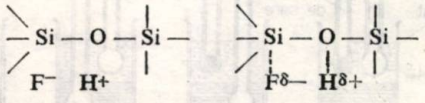
starea inițială starea de tranziție



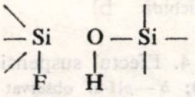
starea finală

Sarcina negativă a sticlei poate fi neutralizată prin difuziunea ionilor M^+ din soluție în sticlă sau prin atacul electrofil al ionilor H_3O^+ asupra oxigenului negativ, soldat prin generarea în soluție a unui ion OH^-. Rezultă că ionii OH^- „catalizează" atacul rețelei silicatice de către apă.

În cazul HF, mecanismul reacției de atac poate fi ilustrat astfel:



starea inițială starea de tranziție



starea finală

Cele prezentate ilustrează faptul că, în timp, suprafața sticlei în contact cu soluția de măsură suferă modificări datorită interacțiunii prin mecanism nucleofil sau electrofil a acesteia cu ionii sau moleculele din mediu. Consecința o constituie faptul că apar diferențe privind încărcarea cu grupări schimbătoare de ioni pe fața internă a electrodului în contact permanent cu aceeași soluție și fața externă supusă atacului diferit al mediilor de măsură. Una dintre urmările acestui fapt o constituie evoluția în timp a potențialului de asimetrie al electrodului. Alte consecințe sînt următoarele: scăderea în timp a raportului mV/pH, instabilitatea potențialului și obținerea de rezultate eronate în medii slab tamponate.

2. Aspecte practice privind funcționarea electrozilor de sticlă de *p*H

Se vor expune în continuare principalele caracteristici funcționale ale electrozilor de sticlă de *p*H, cu sublinierea limitărilor impuse de acestea în procesul de realizare și utilizare a electrozilor de sticlă.

Principalii parametri funcționali ai electrodului de sticlă de *p*H sînt: răspunsul la *p*H (raportul mV/pH, sensibilitatea electrodului), eroarea alcalină, eroarea acidă, rezistența electrică internă, potențialul de asimetrie și punctul de potențial zero. Valorile de *p*H în domeniu acid, respectiv bazic, la care se instalează eroarea acidă, respectiv bazică, definesc intervalul de răspuns liniar al electrodului.

— *Răspunsul la p*H. Practic, electrodul de sticlă de *p*H posedă un răspuns liniar la *p*H într-un interval definit al acestuia, în care în mod teoretic $\Delta E/\Delta p\text{H} = -2{,}303\ RT/F$ are valoarea 59,2 mV/pH, la 25°C.

Electrozii se consideră a avea un bun răspuns la *p*H dacă se realizează peste 90% din valoarea teoretică a raportului mV/pH.

Gradul de apropiere a răspunsului de cel teoretic este condiționat, în primul rînd, de compoziția sticlei electrodice, la care se adaugă factori tehnologici, ca: grosimea membranei de sticlă, calitatea cablului de conexiune și a adezivului folosit la fixarea capacului (rezistența de izolație a acestora).

În figura 2 se prezintă principial funcția de răspuns la *p*H a electrodului de sticlă. Curba *1* reprezintă răspunsul teoretic, iar *2* reprezintă o curbă de răspuns practic caracteristică sticlelor multicomponente pentru care apare o treaptă în răspuns determinată de existența unor grupări schimbătoare de ioni de tip „acid tare". Astfel de curbe de răspuns pot fi normalizate prin reducerea concentrației grupărilor schimbătoare de ioni de acest tip.

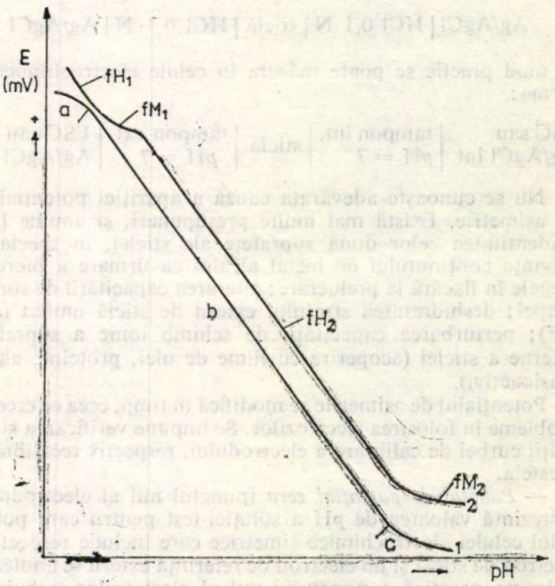


Fig. 2. Funcții de răspuns al sticlelor electrodice de *p*H: *1* — răspuns normal; *a* — domeniul erorii acide; *b* — domeniul de răspuns (nernstian); *c* — domeniul erorii alcaline: *2* — răspuns nefavorabil determinat de compoziția sticlei; apariția treptei pe funcția de răspuns se datorește existenței în sticlă a grupărilor schimbătoare de ioni de tip „acid tare".

Extinderea intervalului de *p*H al răspunsului liniar este, de asemenea, condiţionată de compoziţia oxidică a sticlei. De exemplu, La_2O_3, Al_2O_3 şi alţi oxizi trivalenţi extind funcţia H spre domeniul acid, pe cînd BaO, Li_2O, Cs_2O determină o extindere a funcţiei H spre domeniul bazic.

— *Eroarea alcalină.* În mediu puternic alcalin, răspunsul electrodului de sticlă devine eronat, în sensul că *p*H-ul indicat este mai mic decît cel real, respectiv potenţialul electrodului are valoare absolută mai mică decît cea teoretică. Mărimea erorii alcaline depinde de compoziţia sticlei din membrana electrodului. La electrozii cu sticlă sodică ea se instalează peste *p*H = 9 la 20°C şi chiar la *p*H mai coborît la temperatură ridicată. De exemplu: sticla Corning 015 are la *p*H = 12 şi în prezenţă de Na^+ 0,1 M o eroare de —24 mV la 25°C, pe care o manifestă şi la *p*H = 11, dar în prezenţa Na^+ 1 M. Rezultă că pentru aceeaşi compoziţie de sticlă mărimea erorii alcaline depinde de concentraţia sodiului din soluţia de măsură [29]. Eroarea alcalină poate fi în esenţă eliminată dacă se înlocuieşte Na^+ din compoziţia sticlei cu Li^+. În acest caz, eroarea alcalină este de aproximativ —8 mV în NaOH 1 M. Eroarea bazică cere corecţie pozitivă.

— *Eroarea acidă.* În mediu puternic acid, potenţialul electrodului este prea puţin pozitiv, *p*H-ul determinat este mai mare decît cel real, încît ar trebui aplicată corecţie negativă. Eroarea acidă nu se datoreşte unor anioni sau cationi anume, deşi se pare că adsorbţia anionilor joacă un rol important. De asemenea, mărimea acesteia nu este determinată exclusiv de *p*H-ul soluţiei. De exenplu, electrodul Corning 015 are în H_2SO_4 25% o eroare de 10 *m*V, iar în H_2SO_4 75%, de 100 *m*V [30]. D o l e [19] atribuie eroarea în mediu puternic acid sau în medii deshidratante neapoase diferenţei dintre activitatea apei pe cele două feţe ale membranei de sticlă.

— *Rezistenţa electrică.* În mod normal, rezistenţa electrică internă a electrodului de sticlă are valori cuprinse între 5 şi 500 MΩ. Aceasta nu depinde de *p*H-ul soluţiilor în contact cu cele două suprafeţe ale membranei, ci se datoreşte, în primul rînd, membranei de sticlă a electrodului. Rezistenţa electrică a sticlei electrodice depinde puternic de temperatură. Formula dată de R a s c h şi H i n d r i c h s e n [31]:

$$\frac{d \log R_{st}}{dT} = \frac{-Q}{2{,}3026\, RT^2}$$

arată că logaritmul rezistenţei sticlei este funcţie liniară de $1/T$. Consecinţa practică a acestei dependenţe este restrîngerea domeniului de temperatură util al electrozilor cu o compoziţie dată în limite înguste.

— *Potenţialul de asimetrie.* Se defineşte ca fiind f.e.m. a celulei electrochimice simetrice care cuprinde membrana de sticlă, astfel:

Ag/AgCl | HCl 0,1 N | sticlă | HCl 0,1 N | Ag/AgCl

În mod practic se poate măsura în celule electrochimice de forma:

ESC sau Ag/AgCl int.	tampon int. *p*H = 7	sticlă	tampon ext. *p*H = 7	ESC sau Ag/AgCl ext.

Nu se cunoaşte adevărata cauză a apariţiei potenţialului de asimetrie. Există mai multe presupuneri, şi anume [32]: neidentitatea celor două suprafeţe ale sticlei, în special în privinţa conţinutului de metal alcalin ca urmare a pierderii inegale în flacără la prelucrare; alterarea capacităţii de sorbţie a apei; deshidratarea stratului extern de sticlă umflat (atac HF); perturbarea capacităţii de schimb ionic a suprafeţei externe a sticlei (acoperire cu filme de ulei, proteine, agenţi tensioactivi).

Potenţialul de asimetrie se modifică în timp, ceea ce creează probleme în folosirea electrozilor. Se impune verificarea stabilităţii curbei de calibrare a electrodului, respectiv recalibrarea acesteia.

— *Punctul de potenţial zero* (punctul nul al electrodului) reprezintă valoarea de *p*H a soluţiei-test pentru care potenţialul celulei electrochimice simetrice care include respectivul electrod de sticlă şi un electrod de referinţă extern se anulează. Valoarea practică a punctului nul al electrozilor trebuie să fie apropiată de *p*H-ul soluţiei interne. Majoritatea electrozilor comercializaţi au *p*H-ul de potenţial zero egal cu 7, dar se mai produc electrozi cu $E = 0$ la *p*H = 4,6. De obicei, în timp, punctul nul al electrodului se deplasează spre valori mai mari de *p*H datorită creşterii *p*H-ului soluţiei interne a electrodului, ca urmare a hidrolizei în timp a sticlei.

F r i c k e [33] a găsit că *p*H-ul unei soluţii-tampon acid-acetic — acetat de sodiu, saturat cu KCl (*p*H = 4,6) nu este afectat de temperatură între 20 şi 100°C, deci dreptele de răspuns la *p*H obţinute la diferite temperaturi se intersectează în punctul de *p*H = 4,6 (fig. 3). S-a utilizat celula electrochimică simetrică pe bază de elemente de referinţă de amalgam de taliu. Cunoaşterea acestor parametri este de importanţă deosebită pentru proiectarea *p*H-metrelor de laborator sau industriale.

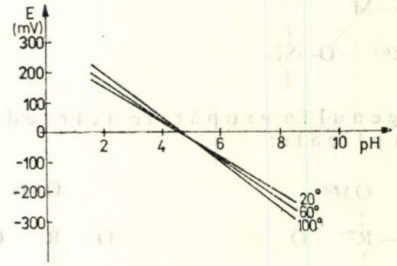


Fig. 3. Izotermele unei celule electrochimice simetrice [33].

Referitor la *precizia măsurătorilor* efectuate cu electrozii de sticlă, trebuie menţionat faptul că un rol deosebit îl are constanţa potenţialului de joncţiune lichidă. Potenţialul de joncţiune lichidă este potenţialul care apare la contactul punte de sare a electrodului de referinţă — soluţie test. Pentru minimalizarea fluctuaţiilor potenţialului de joncţiune lichidă trebuie cunoscuţi factorii de care este influenţat acesta. Potenţialul de joncţiune lichidă este influenţat de următorii factori: *p*H-ul şi mobilitatea ionică, forţa ionică, coloizii şi suspensiile, limita de fază mediu neapos-apă, soluţia din puntea de sare, temperatura.

— *Influenţa pH-ului şi mobilităţii ionice.* Ionii H^+ şi OH^- sînt mult mai mobili decît ceilalţi ioni, ceea ce determină modificări marcante ale potenţialului de joncţiune lichidă. Efectul s-a evidenţiat prin măsurători în celule cu şi fără joncţiune lichidă [34]. În mediu acid (*p*H = 1,68 şi *p*H = 2,0) are valoarea —0,02 *p*H, iar în mediu puternic bazic (*p*H = = 12,62), ajunge la —0,05 *p*H.

— *Influenţa forţei ionice.* În principiu, variaţia forţei ionice a uneia din cele două soluţii de la interfaţă afectează potenţialul de joncţiune lichidă datorită modificării factorului de activitate. Efectul este semnificativ mai ales dacă în măsurătoare se pretinde o rezoluţie de 0,01 *p*H [35].

— *Influenţa coloizilor şi suspensiilor.* Se cunoaşte de mult faptul că valoarea aparentă de *p*H a suspensiilor poate diferi de cea a lichidului supernatant. În figura 4 se dă un exemplu extrem al acestui efect. Efectul sistemelor coloide are importanţă în măsurători biologice, unde soluţiile nu sînt neapărat omogene. Pot apărea diferenţe peste 0,01 *p*H între sînge şi plasmă.

— *Limita de fază mediu neapos — apă.* Pot apărea potenţiale de joncţiune lichidă foarte mari dacă una dintre soluţii este neapoasă [36]. De exemplu: potenţialul de joncţiune lichidă este de 25 *m*V la limita de fază KCl sat-soluţie etanol—apă 1:1 şi de 75 *m*V în cazul limitei de fază KCl sat—soluţie etanol—apă 4:1.

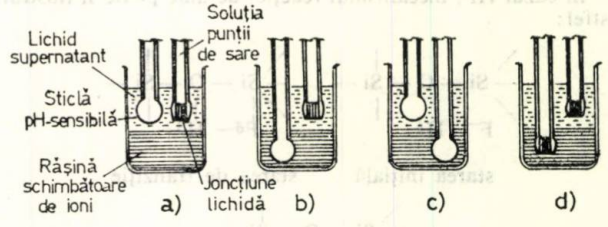


Fig. 4. Efectul suspensiei:
a — *p*H-ul observat = 6,0; *b* — *p*H-ul observat = 2,0; *c* — diferenţa de potenţial măsurată = 0 mV; *d* — diferenţa de potenţial măsurată = 240 mV (4 unităţi de *p*H) (După Jenny, H. şi colab., Science, *112*, 1950, p. 164).

— *Soluția din puntea de sare.* Este ideală puntea de sare care determină reducerea la zero a termenului de transport din expresia potențialului de joncțiune. Se recomandă folosirea KCl saturat sau a altor electroliți care conțin cationi și anioni cu numere de transport practic egale [37].

— *Influența temperaturii și presiunii.* Dependența potențialului de joncțiune de temperatură urmează ecuația lui Henderson pentru joncțiuni cu difuziune liberă [38]. Presiunea nu influențează apreciabil potențialul de joncțiune [39].

3. Rezultate proprii privind realizarea electrozilor de sticlă de *p*H

Se prezintă în continuare unele rezultate ale activității proprii de cercetare desfășurată în scopul realizării electrozilor de sticlă de *p*H [40—52].

Astfel, s-au elaborat procesele tehnologice pentru producerea în țară a unei largi game de electrozi de sticlă de *p*H, ale căror elemente funcționale de bază le constituie membrana de sticlă activă, elementul intern de referință și soluția internă a electrodului.

Schițele generale ale electrodului de sticlă de *p*H simplu, combinat și a electrodului de referință sînt prezentate în figura 5.

Se realizează în prezent electrozi de sticlă diversificați pe trei tipuri de elemente de referință: calomel saturat, Ag/AgCl și amalgam de taliu, și, respectiv, pe trei tipuri de sticlă electrodică (două de sticlă sodică și unul de sticlă litică), pentru care, evident, se realizează electrozi de referință corespunzători. De asemenea, electrozii se mai diversifică din punct de vedere constructiv și dimensional.

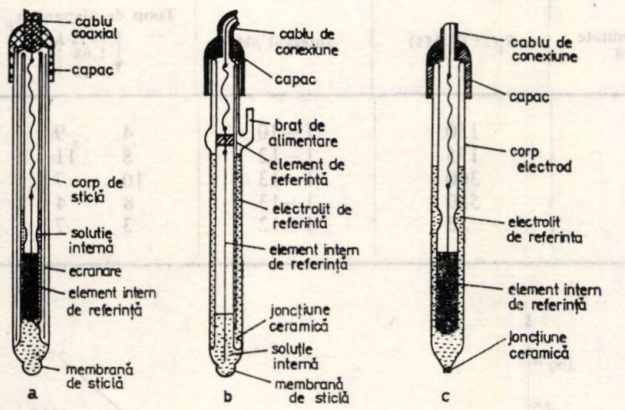


Fig. 5. Schițe generale de electrozi:
a — electrod de sticlă simplu; *b* — electrod de sticlă combinat; *c* — electrod de referință.

În privința realizării electrozilor de sticlă de *p*H, problema de bază de cercetare o constituie elaborarea sticlei electrodice de *p*H optime scopului propus. Pentru realizarea unor sticle electrodice cu caracteristici funcționale impuse, se cere stăpînirea rolului diferiților oxizi din sticlă, în ceea ce privește efectul acestora asupra extinderii funcției H, asupra conductibilității electrice a sticlei, a stabilității chimice și a calităților tehnologice, de prelucrare în flacără a acesteia. Nu sînt adecvate sticlele cu puncte de înmuiere ridicate, cele care se devitrifiază ușor, care au rezistență electrică prea ridicată (peste 1 000 MΩ la temperatura de lucru), cele care nu au stabilitate chimică suficient de ridicată (care hidrolizează puternic) sau care nu întrunesc valori acceptabile (pese 90%) ale raportului *m*V/*p*H.

La elaborarea compozițiilor de sticle electrodice multicomponente s-a ținut seamă de următoarele efecte ale oxizilor:

— Li_2O folosit în loc de Na_2O reduce la minimum eroarea alcalină (sodică);

— $Li_2O + Cs_2O$ folosiți în locul Na_2O reduc eroarea alcalină și diminuează rezistența electrică a sticlei;

— BaO utilizat în loc de CaO extinde funcția H a sticlei în domeniul puternic bazic, stabilizează structural sticla, dar determină o pronunțată creștere a rezistenței electrice a sticlei; ionii Ba^{2+} cu volum mai mare blochează interstițiile, încît conducția electrică prin M^+ este îngreuiată;

— La_2O_3 crește stabilitatea chimică a sticlei, dar micșorează conductibilitatea electrică a acesteia;

— Al_2O_3 introdus în cantitate mică îmbunătățește proprietățile de prelucrare a sticlei, elimină tendința de cristalizare în flacără și contribuie la diminuarea erorii acide;

— TiO_2 și CeO_2 în cantitate relativ mică (pînă la 6—8% moli) extind funcționarea sticlei spre domeniul puternic acid și îmbunătățesc calitățile tehnologice de prelucrare în flacără a acestora;

— UO_2 reduce stabilitatea chimică a sticlei, micșorează rezistența electrică a acesteia, dar are tendința de a crește ușor eroarea alcalină.

— GeO_2 are efecte asemănătoare cu UO_2;

— CaF_2 și LaF_3 au rol de afinanți în faza de formare a sticlelor, contribuind la o mai bună degazare a acestora.

Ținînd seamă de aceste efecte, cercetările au urmărit, pe lîngă realizarea electrozilor cu sticlă sodică, similară cu sticla Corning 015, elaborarea electrozilor cu membrane de sticlă litică complexă, care să satisfacă cerințele impuse de destinația acestora, după cum rezultă din tabelul 1.

Unele compoziții de sticlă elaborate, cu specificarea efectului diferiților oxizi asupra unor parametri tehnologici ai acestora, sînt prezentate în tabelul 2. Datele acestui tabel evidențiază complexitatea elaborării unei sticle electrodice care să prezinte parametri tehnologici și funcționali optimi și faptul că pentru scopuri concrete este necesară elaborarea de sticle corespunzătoare.

Tabelul 1

PRINCIPALELE CERNIȚE LEGATE DE DESTINAȚIA ELECTROZILOR DE STICLĂ DE *p*H

Destinația electrozilor	Scopul pentru care se recomandă electrodul	Interval *p*H	R_i^{25}, MΩ	Rezistența mecanică	Rezistența la șoc termic	Rezoluția *p*H	Stabilitatea chimică
Electrozi de laborator	uzuali	1—10	500	+	+	0,02	+
	domeniu extins de *p*H	0—13	500	+	+	0,02	++
Electrozi industriali	temperaturi scăzute	1—12	20	++	+	0,05—0,01	+
	temperaturi ridicate	0—13	2000	+++	+++	0,05—0,1	+++
	medii saline	1—12	500	+++	++	0,05—0,1	+++
	temperaturi ridicate și presiune	0—13	2000	+++	+++	0,05—0,1	+++
Electrozi de uz bimedical	laborator	6—9	2000	+	+	0,005	+
		1—9	500	+	+	0,005	+
	biotehnologii (sterilizabili)	6—9	500	+++	+++	0,02	++

„+" — reprezintă calități potrivite
„++" — reprezintă calități bune
„+++" — reprezintă calități foarte bune

Tabelul 2

COMPOZIŢIILE OXIDICE* ALE UNOR STICLE ŞI ROLUL OXIZILOR ASUPRA PARAMETRILOR TEHNOLOGICI AI ACESTORA

Oxidul	Cod sticlă										α	R_i	Stabilitate chimică
	015	016	158	061	065	068	069	101	106	115			
SiO_2	<73	<70	<70	<65	<65	<65	<65	<65	<65	<70	+	+	+
Li_2O	—	<15	<25	<25	<25	<25	<25	<25	<30	<25	++	−−	−−
Na_2O	<25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+++	−−−	−−
Cs_2O	—	<2	<2	<2	<3	<3	<3	<3	—	<1	+++	—	−−
CaO	<8	—	—	—	—	—	<2	<2	—	—	+	+	+
BaO	—	<5	<3	<3	<5	<5	<5	<8	—	<3	+	++	+
La_2O_3	—	<5	<3	<3	<3	<3	<5	<3	<1				++
Y_2O_3	—	—	—	—	—	<2	—	—	<5	—			++
Nd_2O_3	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—			++
LaF_3	—	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	—	<1			++
Al_2O_3	—	—	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	—	—	—	+
UO_3	—	<5	<3	<2	<2	<2	<2	<3	<2	<2		−−−	−
CeO_2	—	—	—	<1	—	—	<1	—	—	—			+++
TiO_2	—	—		—	<2	—	—	—	—	—	—	+	+++
ZrO_2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	+++
PbO	—	<5	—	—	—	—	—	—	—	<2		+	−

* Compoziţii procentuale molare

Tabelul 3

CARACTERISTICI FIZICE ŞI FUNCŢIONALE ALE UNOR STICLE

Cod sticlă	Caracteristici fizice		Caracteristici chimice şi funcţionale de *p*H			
	$\alpha_{20}^{100} \cdot 10^7$	φ, g/cm³	clasa de stabilitate hidrolitică	R_i(25°C) MΩ	Interval *p*H	Timp de răspuns, s_p ↓95% 1,68 10,0 ↑
015	116	2,45	5	150	1—10	4 9
061	101	3,29	3	175	1—12	8 11
068	93	2,97	3	300	1—13	10 7
101	94	3,15	3	550	1—13	8 4
115	92	3,16	4	35	1—12	3 7

Tabelul 3 cuprinde caracteristicile fizice care prezintă interes, precum şi cele funcţionale de *p*H ale sticlelor litice 061, 068, 101 şi 105, comparativ cu cele ale sticlei sodice 0.15.

Se remarcă sticlele 068 şi 101 ca fiind optime pentru realizarea electrozilor industriali de *p*H cu eroare alcalină minimă, care pot funcţiona la temperaturi normale şi ridicate. Sticla 105 se recomandă pentru funcţionare şi la temperaturi coborîte.

Dependenţa de temperatură a rezistenţei electrice a acestor sticle este liniară, aşa cum era de aşteptat (fig. 6).

Cu excepţia sticlei 061, coeficienţii unghiulari ai dreptelor obţinute nu diferă semnificativ, ceea ce denotă că aceste sticle posedă coeficienţi de temperatură apropiaţi.

Problema funcţională de bază a acestor sticle electrodice este eroarea alcalină, care creşte cu creşterea temperaturii. Această eroare se instalează în cazul sticlei sodice (fig. 7) la valori de *p*H tot mai coborîte, pe măsură ce creşte concentraţia Na^+ în soluţie şi pe măsură ce creşte temperatura, în cazul aceluiaşi conţinut de Na^+ în soluţie.

În cazul sticlei litice 068, rezultatele din figura 8 sînt net superioare celor obţinute pentru sticla sodică. Rezultate asemănătoare s-au obţinut şi în cazul sticlei 101. Practic, în condiţii normale de utilizare aceste sticle sînt lipsite de eroare alcalină la *p*H = 13.

În scopul elaborării unor sticle care să funcţioneze la temperaturi scăzute de pînă la —20°C, s-a condus un studiu sistematic pentru elaborarea unor compoziţii de sticlă bazate pe sistemul oxidic $SiO_2 — Li_2O — La_2O_3 — Y_2O_3$. S-a lucrat la două niveluri de concentraţie a Li_2O: 28% moli şi, respectiv, 30% moli.

Rezultatele obţinute cu sticlele avînd 28% moli Li_2O sînt prezentate în tabelul 4, iar în tabelul 5 sînt prezentate rezultatele obţinute cu una dintre sticlele din seria cu 30% moli

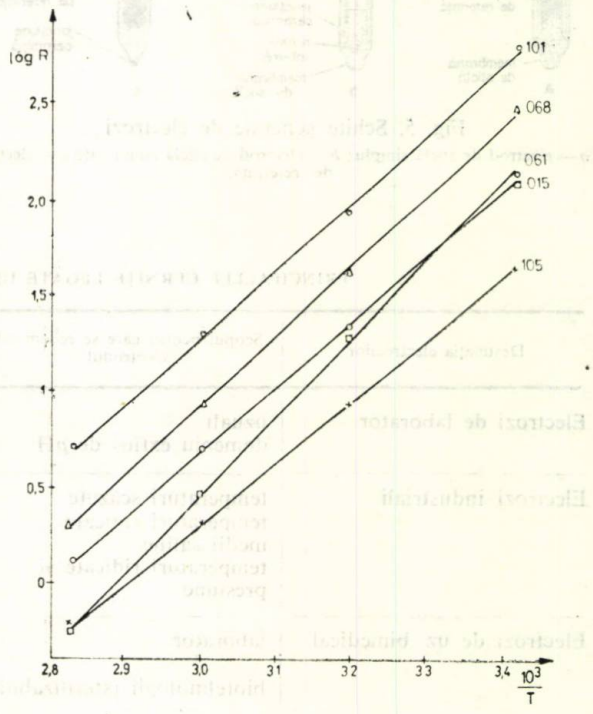


Fig. 6. Dependenţa de temperatură a rezistenţei electrice a unor sticle electrodice de *p*H.

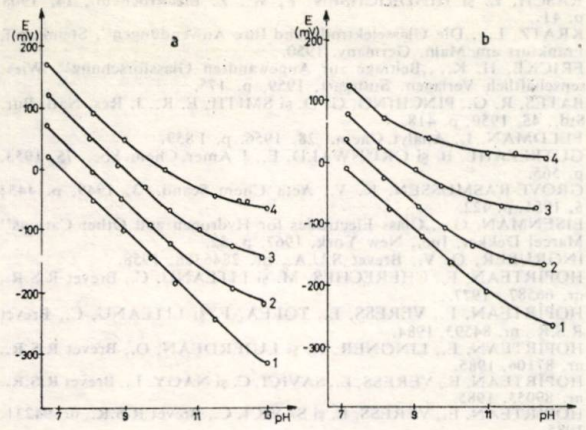


Fig. 7. Comportarea în mediu bazic a sticlei sodice 015: *a* — temperatura 20°C; raportul $mV/pH = 58,4$; *b* — temperatura 80°C; raportul $mV/pH = 66,8$; *1* — soluții fără Na+; *2* — Na+ = 0,1 M; *3* — Na+ = 1 M; *4* — Na+ = 3,5 M.

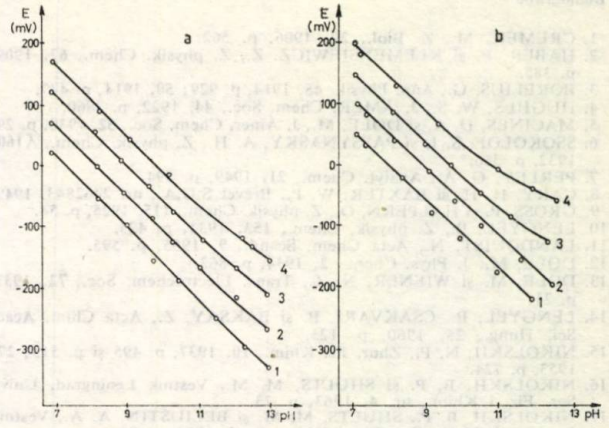


Fig. 8. Comportarea în mediu bazic a sticlei litice 068: *a* — temperatura 20°C; raportul mV/pH = 58,5; *b* — temperatura 80°C; raportul mV/pHa = 68,5; *1* — soluții fără Na+; *2* — Na+ = 0,1 M; *3* — Na+ = 1 M; *4* — N+ = 3,5 M.

Tabelul 4

CARACTERISTICI ELECTRODICE ALE STICLELOR PENTRU TEMPERATURI COBORÎTE PE BAZA SISTEMULUI OXIDIC: SiO_2 — 28% Li_2O — La_2O_3—Y_2O_3

Cod sticlă	Oxizi adăugați, % mol.	Parametri electrodici						
		R_i, MΩ		$\Delta H/R$	raportul mV/pH		domeniul de liniaritate**	
		15°C	—10°C		15°C	—10°C	15°C	—10°C
Y-3	—	80	1100	3,0	56,6*	—	0—12 *p*H*	—
Y-11	6 BaO	150	4200	4,3	50,9	—	1—12 *p*H	—
Y-10	6 BaO + 1 U_3O_8	80	1500	3,6	55,3*	—	0—11,8 *p*H*	—
Y-12	4 BaO + 1 U_3O_8	60	1000	3,7	53,0	51,1	1—12,4 *p*H	1—12,6 *p*H
Y-14	4 CaO + 1 U_3O_8	40	600	3,4	52,7	41,3	1—11,9 *p*H	1—13,0 *p*H
E.N.H.	—	—	—	—	55,1	49,0	—	—

* Determinările s-au făcut în soluții-tampon de *p*H apoase; restul s-au efectuat în soluții tampon de *p*H parțial apoase.
** Conisderat pentru eroare acidă și, respectiv, alcalină de 0,1 *p*H.

Tabelul 5

DEPENDENȚA DE TEMPERATURĂ A PARAMETRILOR FUNCȚIONALI AI ELECTROZILOR DE STICLĂ Y—5.

Parametrul funcțional	Temperatura, °C		
	10	0	—10
Domeniul de liniaritate, *p*H	1—11	1—12	1—13
Sensibilitatea, raportul mV/pH	55,3	52,7	50,0
Valoarea teoretică a raportului mV/pH	56,1	54,1	52,1
Eroarea acidă la $pH = 1$	0,0 *p*H	0,0 *p*H	0,0 *p*H
Eroarea alcalină	0,13 *p*H la *p*H = 11	0,13 *p*H la *p*H = 12	0,17 *p*H la *p*H = 13
Rezistența electrică internă, MΩ	15	60	150
Coeficient de temperatură, mV/°C	0,260 între 0 și 10°C		0,266 între 0 și —10°C

Li_2O (sticla Y-5), în care, în afara oxizilor menționați, mai intră U_3O_8.

Caracteristicile funcționale pentru electrozii realizați din sticla Y-5 îi recomandă pentru măsurători de *p*H la temperaturi coborîte. Pentru efectuarea acestor măsurători s-a lucrat în criostat și s-au utilizat soluții—tampon de *p*H preparate în etanol—apă 1:1 (v/v), al căror *p*H a fost stabilit cu ajutorul electrodului normal de hidrogen.

4. Concluzii

Rezultatele cercetărilor efectuate au permis obținerea unor sticle litice cu caracteristici funcționale superioare sticlelor electrodice sodice, pe baza cărora se realizează electrozi de sticlă de *p*H care funcționează corect în mediu puternic bazic, la temperaturi ridicate, sau alții, la temperaturi coborîte. Unele dintre sticlele obținute se pretează pentru obținerea de electrozi miniaturizați utilizabili la măsurători în volume mici de probă.

Bibliografie

1. CREMER, M., Z. Biol., **29**, 1906, p. 562.
2. HABER, F. şi KLEMENSIEWICZ, Z., Z. physik. Chem., **67**, 1909, p. 385.
3. BORELIUS, G., Ann. Physik. **45**, 1914, p. 929; **50**, 1914, p. 447.
4. HUGHES, W. S., J. AMER. Chem. Soc., **44**, 1922, p. 2860.
5. MACINES, D. A. şi DOLE, M., J. Amer. Chem. Soc., **52**, 1930, p. 29.
6. SSOKOLOF, S. I. şi PASSYNASKY, A. H., Z. physik. Chem., **A160**, 1932, p. 366.
7. PERLEY, G. A., Analyt. Chem., **21**, 1949, p. 394.
8. CARY, H. H. şi BAXTER, W. P., Brevet S.U.A., nr. 2462843, 1949.
9. GROSS, P. şi HALPERN, O., Z. physik. Chem., **115**, 1925, p. 54.
10. LENGYEL, B., Z. physik. Chem., **153**, 1931, p. 425.
11. LANDQUIST, N., Acta Chem. Scand., **9**, 1955, p. 595.
12. DOLE, M., J. Phys. Chem., **2**, 1934, p. 862.
13. DOLE, M. şi WIENER, N. Z., Trans. Electrochem. Soc., **72**, 1937, p. 21.
14. LENGYEL, B., CSAKVARI, B. şi BAKSAY, Z., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **25**, 1960, p. 125.
15. NIKOLSKII, N. P., Zhur, fiz. Khim., **10**, 1937, p. 495 şi p. 513; **27**, 1953, p. 724.
16. NIKOLSKII, B. P. şi SHULTS, M. M., Vestnik Leningrad. Univ., Ser. Fiz. i Khim., nr. **4**, 1963, p. 73.
17. NIKOLSKII, B. P., SHULTS, M. M. şi BELIUSTIN, A. A., Vestnik Leningrad. Univ., Ser. Fiz. i Khim. nr. **4**, 1963, p. 86.
18. MICHAELIS, L., Naturwiss,. **4**, 1924, p. 229.
19. DOLE, M., J. Amer. Chem. Soc., **54**, 1932, p. 2120 şi 3095.
20. DOLE, M., J. Amer. Chem, Soc., **53**, 1931, p. 4260.
21. GROSS, P. şi HALPERN, O., J. Chim. Phys., **2**, 1934, p. 136.
22. EISENMAN, G., Biophys. J., **2**, 1962, p. 259.
23. EISENMAN, G. şi KARRENMAN, G., Chem. Eng. News, **40**, 1963, p. 52.
24. STEPHANOVA, O. K., SHULTS, M. M., MATEROVA, E. A. şi NIKOLSKII, B. P., Vestnik Leningrad. Univ., Ser. Fiz. i Khim, nr. **4**, 1963, p. 93.
25. CONTI, F. şi EISENMAN, G., Biophys,. 5, 1965, p. 247 şi 511.
26. BUCK, R. P., Analyt. Chem. **45**, 1973, p. 654.
27. SHULTS, M. M., Vestnik Leningrad Univ. Ser. Fiz. i Khim., nr. 4, 1963, p. 174.
28. BUDD, S. M., Phys. and Chem. of Glasses, **2**, 1961, p. 111.
29. IVES, D. J. G. şi JANZ, G. J., „Reference Electrodes. Theory and Practice", Acad. Press, New-York and Londra, 1961, p. 242.
30. IVES, D. J. G. şi JANZ, G. J., „Reference Electrodes. Theor and Practice", Acad. Press, New-York and Londra, 1961. p. 244.
31. RASCH, E. şi HINDRICHSEN, F. W., Z. Elecltrochem., **14**, 1908 p. 41.
32. KRATZ, L., „Die Glasselektrode und Ihre Anwendungen", Steinkopff, Frankfurt am Main, Germany, 1950.
33. FRICKE, H. K., „Beitrage zur Angewandten Glassforschung", Wies, senschaftlich Verlagen, Stuttgart, 1959, p. 175.
34. BATES, R. G., PINCHING, G. D. şi SMITH, E. R., J. Res. Natl. Bur. Std., **45**, 1950, p. 418.
35. FELDMAN, I., Analyt. Chem., **28**, 1956, p. 1 859.
36. GUTBEZAHL, B. şi GRUNWALD, E., J. Amer. Chem. Soc., **75**, 1953, p. 565.
37. GROVE-RASMUSSEN, K. V., Acta Chem. Scand., **3**, 1949, p. 445; 5, 1951, p. 422.
38. EISENMAN, G., „Glass Electrodes for Hydrogen and Other Cations" Marcel Dekker, Inc., New York, 1967, p. 32.
39. INGRUBER, O. V., Brevet S.U.A., nr. 2846386, 1958.
40. HOPÎRTEAN, E., CHERECHEŞ, M. şi LITEANU, C., Brevet R.S.R., nr. 66587, 1977.
41. HOPÎRTEAN, E., VERESS, E., TOLEA, F. şi LITEANU, C., Brevet R.S.R., nr. 84593, 1984.
42. HOPÎRTEAN, E., LINGNER, H. şi LUJERDEAN, O., Brevet R.S.R., nr. 87106, 1985.
43. HOPÎRTEAN, E., VERESS, E., SAVICI, C. şi NAGY, L., Brevet R.S.R., nr. 89053, 1985.
44. HOPÎRTEAN, E., VERESS, E. şi SAVICI, C., Brevet R.S.R., nr. 94231, 1985.
45. HOPÎRTEAN, E., ŞTEFĂNIGĂ, E. şi LINGNER, H., Brevet R.S.R., nr. 94230, 1985.
46. HOPÎRTEAN, E., ŞTEFĂNIGĂ, E. şi LINGNER, H., Rev. Chim. (Bucureşti), **38**, nr. 5, 1987, p. 432.
47. VERESS, E., HOPÎRTEAN, E. şi SAVICI, C., Rev. Chim. (Bucureşti), **38**, nr. 6, 1987, p. 495.
48. HOPÎRTEAN, E., VERESS, E., ŞTEFĂNIGĂ, E. şi LINGNER, H., „4th Symp. on ISE", Matrafüred, 1984, p. 431.
49. HOPÎRTEAN, E., VERESS, E. şi SAVICI, C., Comunicare la a IV-a Consfătuire pe ţară „Chimia analitică şi controlul de calitate", Cîmpulung-Muscel, 1984.
50. HOPÎRTEAN, E., VERESS, E. şi SAVICI, C., Comunicare la a V-a Consfătuire pe ţară „Chimia analitică şi controlul de calitate", Cîmpulung-Muscel, 1985.
51. HOPÎRTEAN, E., LINGNER, H. şi ŞTEFĂNIGĂ, E., Comunicare la „A 11-a Sesiune de comunicări ştiinţifice", Călimăneşti, 1985.
52. VERESS, E., HOPÎRTEAN, E. şi SAVICI, C., Comunicare la a VI-a Consfătuire pe ţară „Chimia analitică şi controlul de calitate", Oradea 1986.

Intrat în redacţie: 6.X.1988

brevete

PROCEDEU DE OBŢINERE A ALCOOLULUI ALILIC

Brevet R.S.R. nr. 91635

Procedeul de obţinere a alcoolului alilic conform invenţiei constă în izomerizarea propenoxidului pe un catalizator de fosfat de litiu pe suport inert la temperaturi cuprinse între 210 şi 340°C. Propenoxidul este introdus în reacţie în stare de vapori împreună cu o cantitate de abur reprezentînd 10–25% gravimetric din debitul total de alimentare, cu trecerea continuă a amestecului gazos de propenoxid şi abur peste catalizator în regim izoterm.

Aplicarea invenţiei aduce următoarele avantaje:

– se realizează o durată de exploatare de peste 300 h în condiţii de conversie, selectivitate şi productivitate de obţinere a alcoolului alilic, foarte apropriate;

– se reduce consumul de energie electrică şi termică prin micşorarea numărului de porniri şi opriri ale instalaţiei;

– se previne pericolul creşterilor necontrolate a temperaturii de reacţie, prin egalizarea profilului termic în lungul stratului catalitic.

Dosar nr. 117718
Data înregistrării: 21.02.85
Data publicării: 30.05.87
Int. Cl.[4]: CO7C33/03

Solicitant: Institutul de Cercetări Chimice, Centrul de Chimie Organică, Bucureşti.
Titular: Combinatul Chimic, Rîmnicu-Vîlcea

CONSTANTIN LUCA
LUCIA MUTIHAC
TITUS CONSTANTINESCU

Extracția cu solvenți a aminoacizilor sub formă de complecși cu liganzi macrociclici

C.Z.: 66.061.3;547.466

Pornind de la posibilitatea liganzilor macrociclici de a complexa specii cationice, s-a studiat complexarea unei serii de aminoacizi (L-leucină, L-fenilalanină, L-valină, glicină, D-triptofan, L-izoleucină, L-α-alanină, L-metionină și L-cisteina) în formă protonată la gruparea aminică cu 1, 4, 7, 10, 13, 16-hexaoxaciclooctadecan (18-C-6). Acești complecși se pot extrage în 1, 2-dicloretan sub formă de pereche de ioni cu anionul acidului difenilaminoazobenzen-p-sulfonic sau cu anionul provenit de la acidul picric. S-au determinat constantele de extracție ale aminoacizilor menționați în sistem apă-1, 2 dicloretan, apelînd la o metodă spectrofotometrică de absorbție în vizibil. Se discută posibilitățile de separare în clasa aminoacizilor, pe baza comportării diferite a acestora la extracție.

Starting from the fact that the macrocycic ligands can complex the cation species, the complexing of a series of amino-acides (L-leucine, L-phenylalanine, L-valine, glycine, D-tryptophan, L-isoleucine, L-α-alanine, L-methionine and L-cysteine) with 1, 4, 7, 13, 16-hexaoxacyclooctadecane (18-C-6) was studied. These cationic complexes may be extracted with 1, 2-dichloroethane as ionic pairs with the diphenylamine-azobenzene-p-sulphonic acid anion. The extraction constants of the aminoacids in a water-1, 2 dicloroethane system were determined by a spectrophotometric visible absorption method. The separation possibilities in the amino-acids class are discussed starting from their different extraction behaviour.

Исходя из возможности образования комплексов катионов при помощи макроциклических лигандов было изучено образование комплексов ряда аминокислот (L-лейцина, L-фенилаланина, L-валина, глицина, D-триптофана, L-изолейцина, L-α-аланина, L-метионина нина и L-цистеина) с протонированной аминогруппой, с 1,4,7,10,13,16-гексаоксациклооктадеканом (18-C-6). Эти катионные комплексы могут быть извлечены 1,2-дихлорэтаном в виде ионных пар с анионом дифениламиноазобензол-п-сульфокислоты или с анионом производным пикриновой кислоты. Были определены константы экстракции названных выше аминокислот в системе вода — 1,2-дихлорэтан при использовании спектрофотометрического метода абсорбции в видимой области. Рассматриваются возможности разделения в классе аминокислот на основе их разного поведения при извлечении.

În ultimii ani, sinteza organică fină a pus la dispoziția multor domenii ale chimiei și sectoarelor industriale o clasă nouă de compuși organici cu proprietăți spectaculoase, cărora li se prevăd aplicații practice de mare eficiență economică — compușii macrociclici. Structurile macrociclice ale acestor compuși definesc cavități intramoleculare de forme și dimensiuni diverse, cavități care, dotate cu centri de legătură adecvați, capătă proprietăți endopolarofile. În astfel de cavități, se pot complexa specii ionice și moleculare ducînd la combinații complexe cu stabilități mari și proprietăți care le conferă largi aplicații practice. Stabilitatea complecșilor cu liganzi macrociclici poate fi controlată prin criteriul de selectivitate bazat pe potrivirea dimensională dintre diametrul cavității ligandului macrociclic (receptorul) și diametrul speciei complexate (substratul).

Liganzii macrociclici pot fi dotați, de asemenea, cu grupări care le accentuează caracterul lipofil, permițîndu-le dizolvarea într-un mediu organic, devenind astfel transportori ai speciei complexate. Selectivitatea cavității endopolarofile și caracterul exolipofil al liganzilor macrociclici le conferă calitatea de agenți selectivi de extracție și de transportori selectivi prin membrane.

Polieterii macrociclici de tipul celor din figura 1 pot complexa, în interiorul cavității lor, cationi anor-

Prof. dr. doc. CONSTANTIN LUCA, Institutul Politehnic — București. Facultatea de Tehnologie Chimică.
Chim. LUCIA MUTIHAC și dr. chim. TITUS CONSTANTINESCU, ICECHIM — București. Centrul de Chimie Fizică.

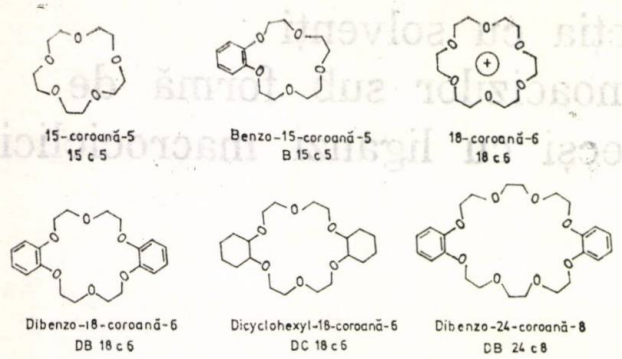


Fig. 1. Polieteri macrociclici

ganici sau organici, prin legături de natură electrostatică la atomii de oxigen din lanțul polieteric. Se formează astfel complecși cationici, a căror stabilitate este controlată de numărul heteroatomilor din ciclu și de potrivirea dimensională dintre diametrul cavității ligandului și diametrul cationului complexat. Cationii complecși de acest tip pot fi extrași sub formă de pereche de ioni în solvenți organici, prin cuplare cu un anion adecvat. Au fost realizate, pe această cale, numeroase procese selective de separare prin extracție a cationilor alcalini și alcalino-pământoși [1].

Posibilitatea protonării la gruparea aminică a aminoacizilor, cu formare de specii cationice de forma $R—NH_3^+$ (unde $R = —\underset{\displaystyle R'}{\overset{\displaystyle |}{C}}H—COOH$), a dus la ideea complexării în mediu acid cu liganzi macrociclici polioxa a aminoacizilor și la extracția acestora în solvenți organici, prin cuplare cu un anion de natură organică. Primele cercetări în acest scop au fost efectuate de N o g u c h i și Y o s h i o[2].

Aminele organice pot fi, de asemenea, extrase în formă protonată în urma complexării cu liganzi macrociclici [3—6].

În această lucrare, s-a studiat extracția în 1,2-dicloretan a unei serii de aminoacizi complexați în formă protonată cationică cu 1,4,7,10,13,16-hexaoxaciclooctadecan (18-coroană-6) și cuplați cu anionul acidului difenilaminoazobenzen-*p*-sulfonic sau cu anionul picrat. Au fost determinate constantele de extracție ale aminoacizilor studiați în vederea stabilirii condițiilor experimentale de separare prin extracție sau prin cromatografie a aminoacizilor.

Echilibrele de repartiție în sistem lichid — lichid

Aminoacizii pot fi transformați în soluție apoasă, în funcție de *p*H, în forma protonată $R—NH_3^+$ (unde $R = —\underset{\displaystyle R'}{\overset{\displaystyle |}{C}}H—COOH$) pe baza echilibrului:

$$R—NH_2 + H_3O^+ \rightleftarrows R—NH_3^+ + HOH \qquad (1)$$

caracterizat de constanta de aciditate K_a,

$$K_a = \frac{[R—NH_2][H_3O^+]}{[R—NH_3^+]} \qquad (2)$$

Forma cationică a aminoacidului, existentă în soluție la un *p*H dependent de valoarea constantei K_a, poate fi complexată de liganzii macrociclici neutri pe baza echilibrului:

$$R—NH_3^+ + L \rightleftarrows R—NH_3L^+ \qquad (3)$$

caracterizat de constanta de stabilitate β_1

$$\beta_1 = \frac{[R—NH_3L^+]}{[R—NH_3^+][L]} \qquad (4)$$

Complexul cationic $R—NH_3L^+$ se poate extrage într-un solvent organic în formă de pereche de ioni, prin cuplare cu un anion asociat A^-. Anionul A^- poate fi baza conjugată a unui acid organic HA și el se formează în soluție pe baza echilibrului:

$$HA + HOH \rightleftarrows A^- + H_3O^+ \qquad (5)$$

caracterizat de constanta K_a':

$$K_a' = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} \qquad (6)$$

care determină domeniul de *p*H la care în soluție predomină A^-.

Ligandul macrociclic se repartizează între cele două faze ale sistemului lichid — lichid, pe baza echilibrului:

$$(L)_w \rightleftarrows (L)_s \qquad (7)$$

(unde s = solvent și w = apă) caracterizat de constanta de repartiție:

$$R_L = \frac{[L]_s}{[L]_w} \qquad (8)$$

Pentru liganzii macrociclici de tipul polieterilor coroană valorile constantelor R_L indică o repartiție predominantă în faza organică.

Pe baza echilibrelor (1,3,5,7), echilibrul global al extracției perechii de ioni $R—NH_3L^+ —A^-$ poate fi scris sub forma:

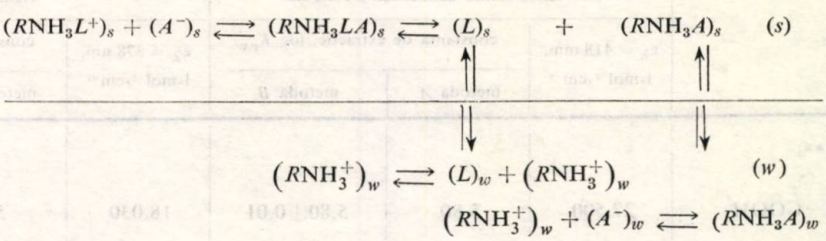
$$(RNH_3^+)_w + (A^-)_w + (L)_s \rightleftarrows (RNH_3LA)_s \qquad (9)$$

cu constanta globală de extracție:

$$K_{ex} = \frac{[RNH_3LA]_s}{[RNH_3^+]_w[A^-]_w[L]_s} \qquad (10)$$

Din echilibrul (9), rezultă că, în faza apoasă, trebuie să se realizeze condiții de *p*H care, în baza echilibrelor (1) și (5) să asigure existența simultană a speciilor $R—NH_3^+$ și respectiv, A^-. Aminoacidul fiind specia care face obiectul studiului asupra extracției sale în solventul organic, rezultă că specia HA care furnizează anionul de cuplaj A^- trebuie aleasă în funcție de valoarea constantei K_a a aminoacidului. Astfel, aminoacizii studiați în această lucrare (tabelul 1) având valori ale constantei K_a de ordinul de mărime 10^{-2}, specia HA trebuie să aibă o constantă de aciditate K_a' de același ordin de mărime. Se asigură, în acest fel, la *p*H ≈ 2, formarea atît a speciei $R—NH_3^+$ cît și A^- în proporții însemnate ($\sim$50 %), obținîndu-se astfel condiții de optimizare a extracției.

În aceste condiții, echilibrele care pot avea loc în sistemul lichid—lichid pot fi reprezentate schematic astfel:



Deoarece valorile constantelor echilibrelor care implică specii încărcate și care se desfășoară în solventul organic sînt foarte mici și deci pot fi neglijate, echilibrul semnificativ al extracției se definește astfel:

$$(RNH_3L^+)_w + (A^-)_w \rightleftharpoons (RNH_3LA)_s \qquad (11)$$

și constanta de extracție K'_{ex}:

$$K'_{ex} = \frac{[RNH_3LA]_s}{[RNH_3L^+]_w[A^-]_w} \qquad (12)$$

Se definește, de asemenea, raportul de distribuție a aminoacidului între cele două faze s și w, ca mărime experimentală:

$$D = \frac{[RNH_3LA]_s}{[RNH_2]_w + [RNH_3^+]_w} \qquad (13)$$

Determinarea constantelor de extracție K'_{ex}

Metoda A

Corelînd relațiile (13), (12) și (2), rezultă:

$$D = K_{ex}[L]_s[A^-]_w(1 + 10^{pH-pK_a})^{-1} \qquad (14)$$

relația din care se deduce că la pH = constant:

$$\lg D[A^-]_w^{-1}(1 + 10^{pH-pK_a}) = \varphi(\lg L_s) \qquad (15)$$

și

$$\lg D[L]_s^{-1}(1 + 10^{pH-pK_a}) = \varphi'(\lg A_w^-) \qquad (16)$$

Ecuațiile logaritmice (15) și (16) reprezintă două drepte care au pantele egale cu 1, fapt care, dovedit experimental, indică raportul de combinare a speciilor componente ale perechii de ioni de 1:1:1.

Totodată, reprezentarea grafică a ecuațiilor (15) și (16) permite determinarea constantelor K'_{ex} din intersecția acestor drepte cu axa ordonatelor.

Metoda B

Determinînd concentrația de RNH_3LA în solventul (s) după extracție și cunoscînd concentrațiile totale ale speciilor RNH_3L^+ și A^- în faza apoasă, concentrația acestor ultime două specii după atingerea echilibrului de extracție, devin calculabile și, de aici, constanta K'_{ex} se poate calcula direct.

Partea experimentală

Determinările spectrometrice s-au efectuat cu un spectrometru UV-VIS „Spekord", Darl Zeiss Jena, iar măsurătorile de pH cu un pH-metru MV-84 Clamann & Grahnert cu electrod de sticlă și electrod saturat de calomel, calibrat în raport cu soluțiile etalon de biftalat de potasiu (pH = 4,01) și borax (pH = 9,18).

Polieterul macrociclic 18-coroană-6 a fost de puritate > 98% (Fluka). Ceilalți reactivi au fost de purități p.a.

Anionul de cuplaj A^- a fost anionul acidului difenilaminoazobenzen-p-sulfonic sau anionul picrat. Acești anioni prezintă cîte o bandă de absorbție în vizibil și, astfel, determinarea constantei K'_{ex} s-a făcut din date spectrometrice, care au permis determinarea analitică a concentrației speciei extrase (RNH_3LA) în solvent organic. În acest scop, a fost necesară determinarea în prealabil a coeficientului molar de absorbție ε al acestei specii în 1,2-dicloretan. Coeficientul ε a fost determinat prin măsurarea absorbanței la lungimea de undă corespunzătoare benzii de absorbție maxime pentru extracții în care concentrațiile de 18-coroană-6 și de aminoacid au fost în exces în raport cu concentrația anionului A^-. În aceste condiții, întreaga cantitate de A^- se extrage în faza organică sub formă de RNH_3LA. Volumul fazei organice fiind egal cu volumul fazei apoase la o extracție totală a speciei A^-, concentrația sa inițială în faza apoasă va fi egală cu concentrația de RNH_3LA în faza organică, ceea ce permite calcularea coeficientului ε din concentrația speciei RNH_3LA, măsurînd absorbanța.

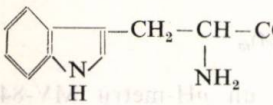
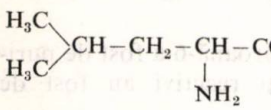
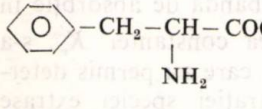
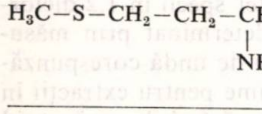
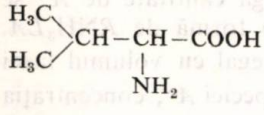
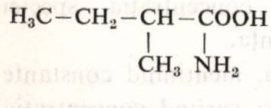
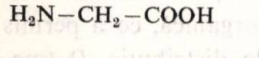
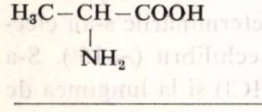
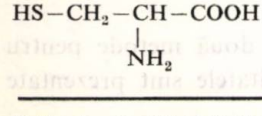
S-au efectuat apoi extracții, menținînd constante concentrațiile de aminoacid și variind concentrația de 18-coroană-6. Măsurînd absorbanța și cunoscînd coeficientul molar de absorbție ε, s-a calculat concentrația de RNH_3LA în faza organică, ce a permis calcularea atît a raportului de distribuție D (metoda A) cît și concentrațiile de echilibru (metoda B).

Ambele faze au fost saturate reciproc, pentru a evita variațiile de volum, iar determinările s-au efectuat după atingerea stării de echilibru (~15'). S-a lucrat la pH = 2 (realizat cu HCl) și la lungimea de undă λ = 418 nm (pentru A^- = difenilaminoazobenzen-p-sulfonic) și λ = 378 nm (pentru A^- = picrat).

Valorile obținute prin cele două metode pentru K'_{ex} au fost concordante. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

CONSTANTELE DE EXTRACȚIE ÎN 1,2-DICLORETAN ȘI COEFICIENȚII MOLARI DE ABSORBȚIE AI COMPLECȘILOR DE AMINOACIZI CU 18 — COROANĂ — 6.

Aminoacid	Acid difenilamino azobenzen-*p*-sulfonic *			Acid picric **		
	$\varepsilon_\lambda = 418$ nm, $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$	constanta de extracție, log K_{ex}		$\varepsilon_\lambda = 378$ nm, $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$	constanta de extracție, log K_{ex}	
		metoda *A*	metoda *B*		metoda *A*	metoda *B*
DL — TRIPTOFAN ***) 	27.500	5,80	5,80±0,01	18.030	5,01	5,05±0,01
L-LEUCINA ***) 	25.450	5,37	5,25±0,05	17.645	5,78	5,76±0,01
L-FENILALANINA***) 	28.000	5,10	5,08±0,001	16.535	5,12	5,16±0,02
L-METIONINA***) 	31.000	4,90	4,98±0,02	16.750	4,62	4,70±0,04
L-VALINA ****) 	23.300	4,50	4,48±0,03	16.000	4,34	4,36±0,03
L-IZOLEUCINA ****) 	23.300	5,06	5,15±0,04	17.787	4,90	4,90±0,04
GLICINA ****) 	22.500	4,30	3,99±0,04	—	—	—
L-α-ALANINA****) 	—	—	—	15.000	4,34	4,32±0,02
L-CISTEINA **** 	—	—	—	15.200	4,24	4,11±0,03

Notă: $c^* = 6 \times 10^{-5}$ M (1 M = 1 mol/dm³); $c^{**} = 8 \times 10^{-5}$ M; $c^{***} = 3 \times 10^{-4}$ M; $c^{****} = 1{,}6 \times 10^{-3}$ M; c 18—C—6 $= 4 \times 10^{-3} - 10^{-2}$ M;

Interpretarea rezultatelor

Cunoscînd posibilitatea eterilor coroană de a complexa cationii aminoacizilor protonaţi, s-a studiat extracţia complecşilor a 9 aminoacizi complexaţi în mediu acid (*p*H = 2) cu 18-coroană-6. Extracţia a fost făcută în 1,2-dicloretan, sub formă de pereche de ioni, folosind în acest scop anionul acidului difenilaminoazobenzen-*p*-sulfonic şi anionul picrat.

Rolul ligandului macrociclic neutru a fost de a mări caracterul hidrofob al cationului complex format cu aminoacidul. Selecţia anionului organic a avut la bază, pe de o parte, coeficientul molar de absorbţie ridicat, iar, pe de altă parte, coincidenţa domeniului de *p*H în care trebuie să coexiste în soluţie acest anion cu cationul aminoacidului protonat.

Datele experimentale au dovedit, pe baza ecuaţiilor (15) şi (16), formarea unor compuşi extractibili de tip RNH_3LA cu raport de combinare de 1:1:1 între aminoacid, ligand macrociclic şi anion organic.

Coeficienţii molari de absorbţie pentru speciile extrase în 1,2-dicloretan au valorile indicate în tabelul 1. Comparînd valoarea coeficienţilor molari de absorbţie pentru complecşii aminoacizilor cu 18-coroană-6, extraşi în 1,2-dicloretan prin cuplare cu anionii difenilaminoazobenzen-*p*-sulfonic şi picrat se constată o creştere importantă în cazul anionului difenilaminoazobenzen-*p*-sulfonic. În ambele cazuri, comparînd coeficienţii molari de absorbţie pentru complecşii aminoacizilor studiaţi se constată o tendinţă de mărire a acestora cu creşterea masei moleculare şi, de asemenea, valori net superioare pentru aminoacizii cu grupări aromatice.

Constantele de extracţie în 1,2-dicloretan ale celor 9 aminoacizi au valori mari şi, de asemenea, dependente de masa moleculară a aminoacidului. Creşterea maselor moleculare şi, totodată, a caracterului hidrofob duce la o mărire a valorii constantelor de extracţie, aşa cum s-a observat şi la alte categorii de compuşi [8]. Diferenţele dintre valorile constantelor de extracţie pentru cei 9 aminoacizi nu sînt suficient de mari pentru a asigura separarea prin extracţie a acestor aminoacizi. Totuşi, aceste diferenţe sînt suficiente pentru a asigura separarea prin tehnici cromatografice, aspect aplicativ pentru care rezultatele vor fi publicate ulterior.

Din cercetările întreprinse, s-a constatat că aminoacizii: *L*-histidină, *L*-serină, acid aspartic, acid glutamic, *L*-treonina şi *L*-arginina, nu se extrag în 1,2-dicloretan în condiţiile în care se extrag aminoacizii din tabelul 1. Acest fapt poate sta la baza unor separări prin extracţie în clasa aminoacizilor.

Bibliografie

1. FRENSDORFF, K. H., J. Amer. Chem. Soc. nr. 93, 1971, p. 600.
2. NOGUCHI, H., NAKAMURA, H. şi YOSHIO, M., Bull. Chem. Soc. Jpn. nr. 55, 1982, p. 152.
3. NOGUCHI, H., YOSHIO, M. şi NAKAMURA, H. Anal. Lett. 13A, 1980, p. 271.
4. NAZARENKO, YU. A. şi NIZHNIK, Z. Z., Zh. Anal. Chim. 39 nr. 7, 1984, p. 1308.
5. YOSHIO, M. şi NOGUCHI, H., Anal. Lett. 15, A15, 1982, p. 197.
6. IZATT, R. M. şi TERRY, R. E., DALLEY, H. K. şi CHRISTENSEN, J. J., J. Amer. Chem. Soc. nr. 98, 1976, p. 7620.
7. LUCA, C. şi MUTIHAC, L., Lucrare în curs de publicare
8. STARKS, M. C. şi LIOTTA, C., „Phase Transfer Catalysis-Principles and Techniques", Academic Press New-York, 1978.

Intrat în redacţie: 24.III.1988

brevete

PROCEDEU DE OBŢINERE A 17α-METILANDROST-5-EN-3β,17β-DIOLULUI

Brevet R.S.R. nr. 92896

Procedeul de obţinere a 17α-metilandrost-5-en-3β, 17β-diolului (Mandiol) utilizat ca steroid de sinteză cu acţiune anabolizantă şi intermediar în sinteza 17β-metitltestosteronei, se desfăşoară prin reacţia Grignard dintre dehidroepiandrostenolon-3-acetat şi bromură de metil. Reacţia are loc într-o singură etapă în mediu de benzen sau toluen, la temperatura de 40–80°C, în prezenţă de tetrahidrofuran aflat în cantităţi stoichiometrice faţă de bromura de metil.

Avantajele procedeului conform invenţiei sînt următoarele:

– se evită utilizarea eterului etilic solvent volatil, uşor inflamabil şi neeconomic;

– se micşorează numărul de operaţii respectiv timpii de lucru;

– se obţin randamente constant reproductibile.

Dosar nr. 119990 Int. Cl.[4]: CO7J1/00
Data înregistrării: 02.09.1985 Titular: Întreprinderea de
Data publicării: 30.11.1987 Medicamente „Terapia" Cluj-Napoca

VASILE A. ILIE
PAUL G. ZUGRĂVESCU
ILEANA SÂRBU

Cromatografia ionică—aspecte teoretice şi practice

C.Z.: 543.544.25

Se descrie potenţialul important al cromatografiei de lichide moderne, pentru analiza, îndeosebi, a ionilor anorganici, utilizînd răşini schimbătoare de ioni cu centrii activi fixaţi pe răşină.

This paper describes the important potential of the modern liquid chromatography especially for inorganic ion analysis using ion-exchange resins with active ion sites fixed on the resin.

Описывается значительный потенциал современной жидкостной хроматографии для анализа неорганических ионов, с использованием ионообменных смол с активными центры зафиксированными на ионыи обтеным стаче.

Dezvoltarea cromatografiei de lichide moderne se datoreşte performanţelor deosebite obţinute cu această metodă. Astfel, utilizarea unor coloane cu microumpluturi (diametrul mediu al particulelor de 5 sau 10 μm) şi a unei instrumentaţii corespunzătoare au condus la obţinerea unor rezoluţii foarte bune chiar la viteze mari de separare. Totuşi, pe lîngă posibilitatea utilizării unor coloane deosebit de eficace, alţi factori, ca: sensibilitatea detectorului, compatibilitatea cu sistemele de date, controlul riguros al condiţiilor de lucru şi compatibilitatea cu diferite sisteme cromatografice au condus la frumoasele performanţe obţinute prin această metodă, considerată drept un apogeu al realizărilor în domeniul cromatografiei în cei aproape 80 de ani de existenţă.

Astăzi, analiza organică este practic de neconceput fără utilizarea tehnicilor de separare moderne, reprezentate prin cromatografia de gaz şi de lichide.

Aplicaţiile acestor metode cromatografice în domeniul analizei anorganice sînt, totuşi, destul de reduse. Cromatografia de gaze, limitată principial, a permis separarea unor săruri metalice volatile şi a unor chelaţi metalici termic stabili, iar prin cromatografia de lichide s-au separat diferiţi complecşi metalici, îndeosebi sub formă de dietilditiocarbamaţi. Desigur, o cale logică de urmat pentru separarea anionilor şi cationilor prin cromatografie de lichide ar putea-o constitui valorificarea rezultatelor obţinute prin cromatografia de schimb ionic clasică.

Principalul obstacol care a stat în calea preluării datelor din cromatografia de schimb ionic l-a constituit lipsa unui sistem de detecţie care să permită evidenţierea diferitelor specii ionice în flux continuu de fază mobilă şi la vitezele mari de separare pe care le oferă cromatografia de lichide modernă. Acest lucru se poate exemplifica simplu în cazul detectorului conductometric.

Cromatografia prin schimb ionic presupune un schimb de ioni între faza mobilă şi faza staţionară. La ieşirea din coloană, concentraţia ionilor rămîne constantă, numai identitatea ionilor se schimbă. Răspunsul detectorului va fi dat de diferenţa conductanţei echivalente între ionii fazei mobile şi ionii probei. Cum fazele mobile utilizate în cromatografia de schimb ionic clasică aveau valori ale conductanţei echivalente apropiate de cele ale ionilor de analizat, răspunsul detectorului era slab sau nesemnificativ.

Problema a fost rezolvată de S m a l l, S t e v e n s şi B a u m a n [1] într-un mod extrem de simplu, şi anume legînd în serie cu coloana de separare o aşanumită coloană de neutralizare. Rolul coloanei de neutralizare este de a elimina ionii fazei mobile (eluentului) printr-o reacţie de tip acid-bază şi a permite detectarea ionilor de analizat la sensibilitatea maximă pe care o oferă detectorul conductometric.

Se consideră analiza unui amestec de cationi alcalini Li^+, Na^+, K^+ eluaţi cu o soluţie de HCl şi separaţi pe un cationit sub forma acid sulfonic (acid tare).

După introducerea probei în coloană are loc reacţia de permutare prin eluţie:

$$Na_s^+ + H_R^+ \rightleftharpoons Na_R^+ + H_s^+$$

unde indicii R şi s definesc faza staţionară (răşina) şi, respectiv, solventul (eluentul).

Ordinea de afinitate a ionilor consideraţi pentru răşină este K^+, Na^+, H^+, Li^+ (Li^+ este practic nereţinut în coloană şi va migra odată cu faza mobilă, în timp ce Na^+ şi K^+ vor migra mai lent).

Dr. chim. VASILE A. ILIE, ICECHIM — Bucureşti.
Dr. chim. PAUL G. ZUGRĂVESCU, Ministerul Industriei Chimice şi Petrochimice.
Ing. ILEANA SÂRBU, Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice — Bucureşti.

Ca o regulă oarecum generală în cazul mecanismului de schimb ionic simplu, ionii vor fi cu atît mai puternic reţinuţi cu cît sarcina electrică, polarizabilitatea şi puterea de solvatare sînt mai mari.

Pentru a se putea utiliza un sistem de detecţie conductometric, trebuie eliminat acidul clorhidric, deoarece ionul H^+ este ionul cel mai concentrat în faza mobilă şi, în acelaşi timp, cel mai mobil.

Acest lucru este realizat în coloana de neutralizare care conţine un schimbător de anioni de tip bază tare [—$N^+(CH_3)_3OH^-$] (fig. 1).

Se observă în acest caz două reacţii: una de neutralizare a eluentului şi fixare a ionilor Cl^- de către răşină şi a doua reacţie de schimbare a ionilor hidroxid mult mai slab reţinuţi prin ioni de Cl^- asociaţi ionilor alcalini, astfel că la ieşirea din coloana de neutralizare va elua o bază alcalină tare şi apă pură.

Deci, coloana de neutralizare are pe de o parte rolul de a elimina ionii eluentului, ceea ce înseamnă aducerea conductivităţii eluentului la aceea a apei pure (deionizate), deci minimă, iar pe de altă parte permite o creştere notabilă în sensibilitate prin permutarea ionilor Cl^-/OH^- (conductivitatea echivalentă a ionilor OH^- este de aproape 30 de ori mai mare decît a ionilor Cl^-). De notat că răşina coloanei de neutralizare se va satura la un moment dat cu ionii Cl^-, ceea ce înseamnă că după un timp trebuie regenerată prin trecerea unei soluţii concentrate de bază tare, urmată de o spălare cu apă deionizată.

Asemănător se poate ilustra principiul analizei şi detecţiei anionilor, exemplificat în figura 2 pentru anionul NO_3^-.

Se observă că se poate folosi o soluţie a unei baze tari (NaOH), de exemplu ca eluent, un schimbător de anioni, sub forma OH, în coloana de separare şi un schimbător de cationi de tip acid tare, sub forma H^+, în coloana de neutralizare. Detecţia ionului nitrat la ieşirea din coloana de neutralizare se reduce la aceea a unei soluţii diluate de acid azotic în apă deionizată, lucru pe care conductometria îl permite cu uşurinţă.

Folosind o coloană de separare avînd $L = 250$ mm, $d_i = 9$ mm, umplută cu un schimbător de ioni preparat prin sulfonarea (peliculară) copolimerului stiren-DVB (2% DVB) 180—325 mesh, cu o capacitate de schimb de circa 0,02 mechiv./g, o coloană de neutralizare umplută cu un anionit Dowex 1×80 H^- 200—400 mesh şi ca eluent HCl 0,01N, la un debit de 2,6 ml/min, S m a l l şi colab. au reuşit să separe cationii metalelor alcaline de la Li^+ la Cs^+ în aproximativ 25 min. Ionul NH_4^+ eluează între Na^+ şi K^+ (fig. 3).

Desigur, eluţia ionilor Mg^{2+} şi Ca^{2+}, care au o afinitate faţă de răşina de separare mult mai mare decît ionul H^+, este practic imposibilă folosind ca eluent HCl, chiar la concentraţii mari; de aceea, pentru separarea lor s-a folosit o soluţie de $AgNO_3$ 0,05N la un debit de 1,5 ml/min (ionul de Ag^+ are o afinitate de circa 10 ori mai mare faţă de răşina acid-sulfonică, comparativ cu ionul H^+). În acest sistem, ionii metalelor alcaline sînt eluaţi în primul pic din cromatogramă.

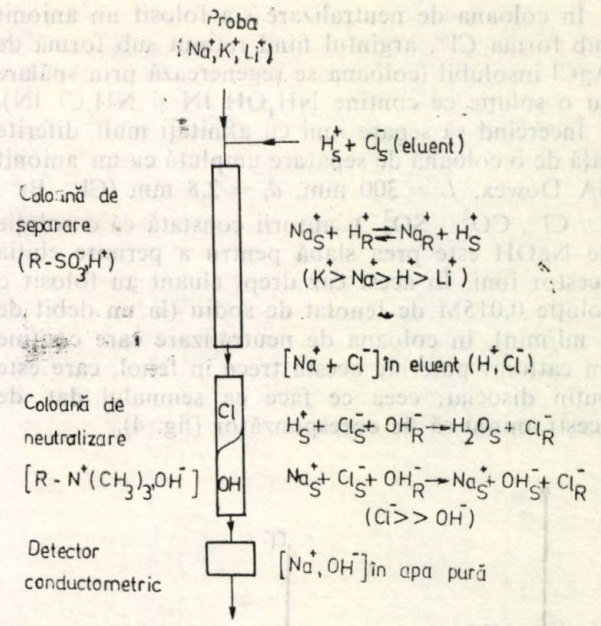


Fig. 1. Cuplarea coloanei de separare cu coloana de neutralizare în cazul determinării unor cationiţi.

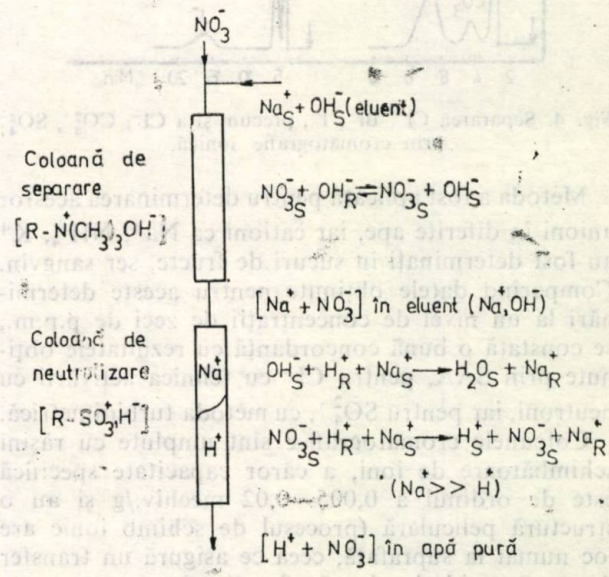


Fig. 2. Cupla ea coloanei de separare cu coloana de neutralizare în cazul determinării unor anioniţi.

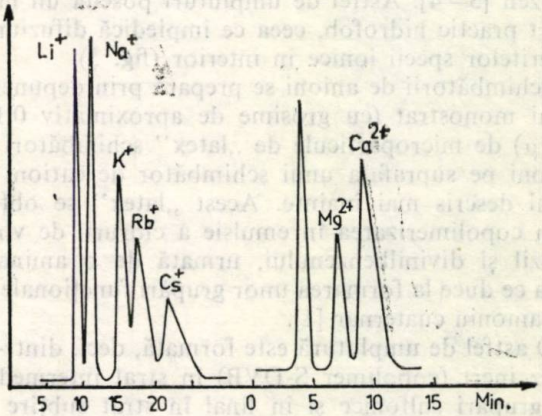


Fig. 3. Separarea ionilor metalelor alcaline, precum şi a Mg^{2+} şi Ca^{2+} în prezenţa acestora.

În coloana de neutralizare s-a folosit un anionit sub forma Cl^-, argintul fiind reţinut sub formă de AgCl insolubil (coloana se regenerează prin spălare cu o soluţie ce conţine NH_4OH 1N şi NH_4Cl 1N).

Încercînd să separe ioni cu afinităţi mult diferite faţă de o coloană de separare umplută cu un anionit SA Dowex, $L = 300$ mm, $d_i = 2{,}8$ mm (Cl^-, Br^-, I^-, Cl^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}), autorii constată că o soluţie de NaOH este prea slabă pentru a permite eluţia acestor ioni. În acest caz drept eluant au folosit o soluţie 0,015M de fenolat de sodiu (la un debit de 1 ml/min), în coloana de neutralizare care conţine un cationit puternic acesta trece în fenol, care este puţin disociat, ceea ce face ca semnalul dat de aceşti anioni să fie corespunzător (fig. 4).

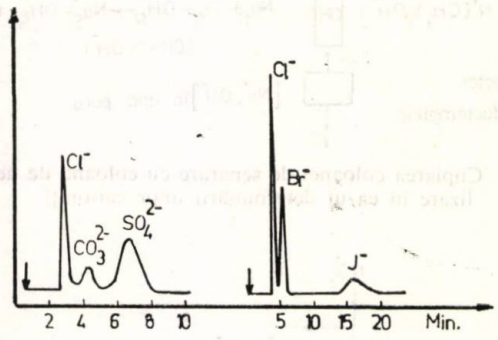


Fig. 4. Separarea Cl^-, Br^-, I^-, precum şi a Cl^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-} prin cromatografie ionică.

Metoda a fost aplicată pentru determinarea acestor anioni în diferite ape, iar cationi ca Na^+, NH_4^+, K^+ au fost determinaţi în sucuri de fructe, ser sangvin. Comparînd datele obţinute pentru aceste determinări la un nivel de concentraţii de zeci de p.p.m., se constată o bună concordanţă cu rezultatele obţinute prin SAA, pentru Cl^- cu tehnica activării cu neutroni, iar pentru SO_4^{2-}, cu metoda turbidimetrică.

Coloanele cromatografice sînt umplute cu răşini schimbătoare de ioni, a căror capacitate specifică este de ordinul a 0,005—0,02 mechiv./g şi au o structură peliculară (procesul de schimb ionic are loc numai la suprafaţă, ceea ce asigură un transfer de masă rapid şi o bună eficacitate).

Schimbătorii de cationi sînt preparaţi prin sulfonarea superficială a unui copolimer stiren-divinilbenzen [3—4]. Astfel de umpluturi posedă un miez inert practic hidrofob, ceea ce împiedică difuziunea diferitelor specii ionice în interior (fig. 5).

Schimbătorii de anioni se prepară prin depunerea unui monostrat (cu grosime de aproximativ 0,1—0,5 μ) de microparticule de „latex" schimbători de anioni pe suprafaţa unui schimbător de cationi de tipul descris mai înainte. Acest „latex" se obţine prin copolimerizarea în emulsie a clorurii de vinilbenzil şi divinilbenzenului, urmată de o aminare, ceea ce duce la formarea unor grupări funcţionale de tip amoniu cuaternar [1].

O astfel de umplutură este formată, deci, dintr-un miez inert (copolimer S-DVB) în strat intermediar cu grupări sulfonice şi în final în strat subţire de particule schimbătoare de anioni. Acest latex este atît de puternic legat de suprafaţa practică a cationului prin forţe electrostatice şi de tip van der Waals, încît chiar eluenţi cu NaOH 4M nu-l pot îndepărta.

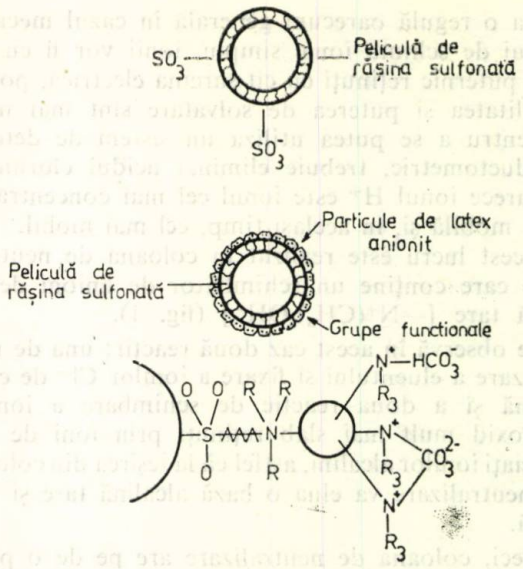


Fig. 5. Tipuri de umpluturi în cromatografia ionică.

Astfel de schimbători de ioni sînt accesibili în momentul de faţă la dimensiuni ale particulei de 15—20 μm cu o bună rezistenţă mecanică şi sînt stabili într-un domeniu de *p*H cuprins între 0 şi 14 (de menţionat că umpluturile obţinute prin modificarea silicagelului sînt stabile la valori de *p*H cuprinse între 2 şi 7).

Coloanele de neutralizare trebuie să conţină umpluturi cu o capacitate de schimb mult mai mare (pentru a putea permite efectuarea unui număr de analize corespunzător fără regenerarea coloanei), iar suprafaţa specifică, diametrul şi volumul total al particulelor trebuie să aibă valori cît mai mici, pentru a reduce la minim efectele de adsorbţie şi dispersie a picului cromatografic.

În alegerea fazei mobile (eluentului), în cromatografia ionică cu dublă coloană (coloană de separare şi coloană de neutralizare), trebuie să se aibă în vedere următoarele:

— conductivitatea eluentului să fie cît mai mică în urma reacţiei din coloana de neutralizare;

— ionii de analizat să nu fie eliminaţi în coloana de neutralizare (analiza cationilor ai căror hidroxizi sînt insolubili nu este posibilă folosind o coloană de neutralizare ce conţine un anionit sub forma OH^-);

— afinitatea ionului developant pentru răşina de separare să nu fie nici foarte mare, pentru a permite o rezoluţie corespunzătoare a ionilor de analizat, nici foarte mică, pentru a nu scurta foarte mult durata de lucru a coloanei de neutralizare.

Principalele sisteme de lucru utilizate în cromatografia ionică cu dublă coloană sînt prezentate în tabelul 1.

Cum reţinerea acizilor şi bazelor diferă în funcţie de valorile PK (constante de disociere), pentru optimizarea procesului de separare se porneşte în general, cu o fază mobilă cu un *p*H apropiat de aceste valori.

Tabelul 1

	Eluant	Ionul developant	Coloana de neutralizare		Efluent
			forma ionică inițială	formă ionică finală	
Analiza anionilor	$NaOH$, KOH	OH^-	H^+	Na^+	H_2O
	$Na_2CO_3 + NaHCO_3$	$CO_3^{2-} + HCO_3^-$	H^+	Na^+	CO_2, H_2O
	$NaOH + Na_2CO_3$	$CO_3 + OH^-$	H^+	Na^+	$PK_2 = 10,3$
	$NaHCO_3$	HCO_3^-	H^+	Na^+	$PK_2 = 6,3$
	$Na_2B_4O_7$	BO_2^-	H^+	Na^+	$PK_2 = 9,2$ HBO_2
Analiza cationilor	HCl	H^+	OH^-	Cl^-	H_2O
	HNO_3	H^+	OH^-	NO_3^-	H_2O
	clorhidrat de *p*-fenilendiamină $p\text{-}FDAH_2^{2+}$, $2Cl^-$	$p\text{-}FDAH_2^{2+}$	OH^-	Cl^-	*p*FDAH $PK_1 = 6,2$ $PK_2 = 2,7$

De notat, de asemenea, că utilizarea unor ioni developanți alții decît H^+ sau OH^- în scopul optimizării separării cromatografice va conduce la o pierdere în sensibilitate, deoarece toți ceilalți eluanți au o conductivitate superioară apei pure.

Desigur, alegerea unui anumit eluent va depinde de complexitatea amestecului de analizat.

Astfel, la separarea unui amestec de anioni, ca: F^-, Cl^-, Br^-, NO_2^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-} necesară în cazul analizei de ape, utilizarea ca ion developant a ionului OH^- nu va duce la rezultate satisfăcătoare din cauza afinității mici a acestui ion pentru rășină, comparativ cu a ionilor SO_4^{2-} și PO_4^{3-}. În acest caz, utilizarea ca fază mobilă a unui amestec de $NaHCO_3$ —Na_2CO_3 la un *p*H apropiat de 10 va face ca forma predominantă a anionului fosfat în soluție să fie cea de monohidrogenfosfat HPO_4^{2-}, care prezintă pentru anionit o afinitate mult mai mică decît ionul PO_4^{3-}, ionul sulfat fiind în acest caz cel mai reținut în coloana de separare (fig. 6).

De reținut ordinea de eluție a anionilor monovalenți, care este conformă cu afinitatea acestora față de coloana de separare umplută cu un anionit.

Cromatografia ionică cu coloană dublă și detector conductometric s-a aplicat la început în domeniul

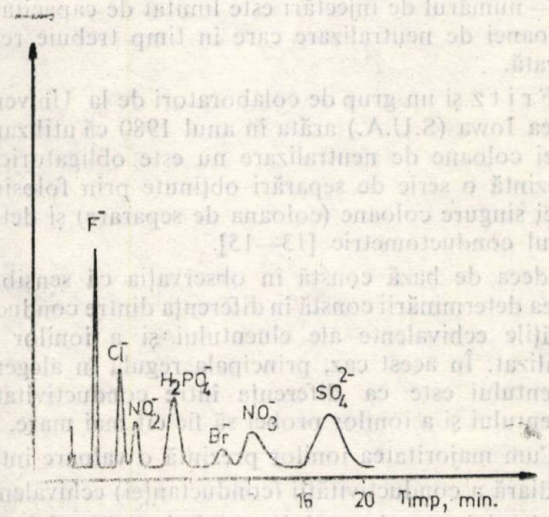


Fig. 6. Separarea unui amestec de anioni cu ajutorul unei soluții-tampon $NaHCO_3$ — Na_2CO_3.

chimiei mediului înconjurător, pentru determinarea poluanților din aer și din ape, la sugestia agenției americane de protecția mediului înconjurător.

Printre aplicațiile caracteristice se menționează:

— determinarea azotului și sulfatului în aerosoli atmosferici [5], cu o limită de detecție de 0,1 mg/ml;

— dozarea ionului amoniu în aerosoli, a bioxidului de sulf atmosferic după barbotarea aerului într-o soluție diluată de apă oxigenată și determinarea anionului SO_4^{2-} format;

— dozarea sulfului sub formă de sulfit și sulfat (SO_3^{2-}, SO_4^{2-}) și a arsenului ca arseniat AsO_4^{3-} [6, 7];

— dozarea clorurii de cloracetil din aer, după adsorbție pe silicagel, desorbție prin hidroliză cu o soluție $NaHCO_3$ și analiza sub forma anionilor Cl^- și cloracetil [8].

A urmat apoi o diversificare a diferitelor aplicații legate de analiza anionilor din efluenți industriali ape minerale, în soluri, în produse alimentare, analiza cationilor în lichide fiziologice etc.

Un exemplu caracteristic de aplicație industrială a metodei este cel al analizei apelor de la cazanele cu abur [9].

Aditivii adăugați pentru protecția anticorosivă sînt: EDTA (complexant pentru Ca^{2+} și Mg^{2+}), fosfați (agent de pasivare al Fe^{3+}), sulfitul de sodiu (agent reducător pentru oxigenul dizolvat).

Conținutul de Na_2SO_3 este cuprins între 5 și 10 p.p.m., fosfatul disodic Na_2HPO_4 10—20 p.p.m., iar *p*H-ul este menținut la o valoare de 10 unități.

Cromatografia ionică permite determinarea directă a acestor aditivi în apă (fig. 7) folosind un anionit de tip Dionex, faza mobilă o soluție apoasă de Na_2CO_3 $5 \cdot 10^{-3}$M, și NaOH $4 \cdot 10^{-3}$M, la un debit de 1,75 ml/min (detector conductometric).

Anionul glicolat rezultat prin hidroliza EDTA la temperatură ridicată și sub presiune (75 at) permite supravegherea conținutului de complexant.

O mărire a conținutului de oxigen dizolvat se va traduce prin micșorarea picului SO_3^{2-} și o mărire a celui corespunzător lui SO_4^{2-}.

Un alt exemplu de aplicare a metodei ține de domeniul analizei elementare organice. Astfel, combustia substanței într-o fiolă Schöniger, urmată de absorbția produșilor de combustie într-o soluție

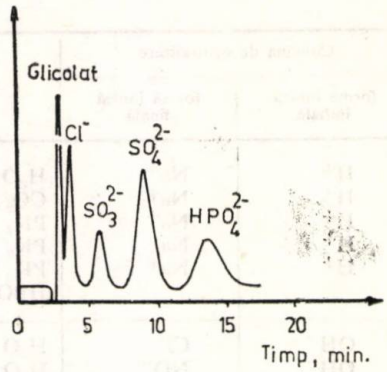


Fig. 7. Analiza unei ape de canalizare prin cromatografie ionică.

diluată de apă oxigenată (3% în apă), a permis analiza halogenilor, fosforului şi sulfului în stare de anioni F^-, Cl^-, Br^-, I^-, PO_4^{3-} şi SO_4^{2-} [10].

Determinarea anionilor dibutilfosfat (DBF), monobutilfosfat (MBP) şi fosfat, produşi de degradare a tributilfosfatului (TBP) utilizat ca agent de extracţie pentru separarea uraniului în industria nucleară, a fost posibilă utilizînd metoda cromatografiei ionice într-un timp de 20 min (fig. 8).

De menţionat că DBP formează un complex stabil cu uraniul, care împiedică recuperarea acestuia, iar metoda clasică care presupune separarea MBP şi DBP de TBP pe o coloană cu alumină şi determinarea colorimetrică a acidului dibutilfosforic necesită 8 h.

Cromatografia ionică a fost introdusă la începutul anilor 1980 pentru identificarea explozivilor pe bază de NH_4NO_3 şi $NaNO_3$ [11].

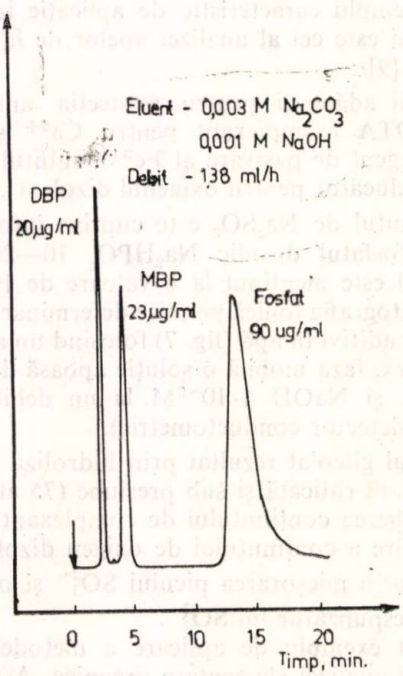


Fig. 8. Separarea DBP, MBP şi fosfatului prin cromatografie ionică. Eluent 0,003M Na_2CO_3, 0,001M NaOH, debit 2,3 ml/min.

În componenţa unor astfel de explozivi, pe lîngă NH_4NO_3 şi $NaNO_3$, care se află într-o formă de gel în apă, intră ca agenţi de iniţiere azotaţi de alchilamină, precum şi un tip de combustibil pe bază de hidrocarburi.

Utilizînd cromatografia ionică, s-a reuşit determinarea în urme a cationilor de Na^+, NH^+, şi monometilamină$^+$ din resturile de material exploziv, ceea ce a dus la identificarea tipului de exploziv. (fig. 9).

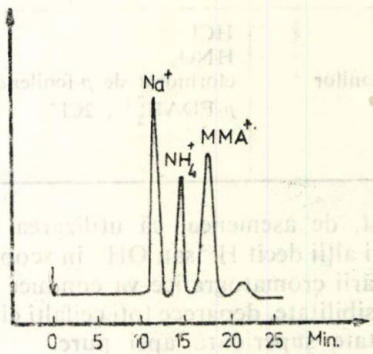


Fig. 9. Analiza cationilor monovalenţi într-o probă de Torex (DuPont) 1 g/50 ml apă.
Fază mobilă 0,01N HCl—60% H_2O—40% CH_3OH, debit 1,97 ml/min.

Se arată că metoda este superioară difracţiei de raze X, utilizată în astfel de cazuri, ca sensibilitate şi selectivitate, difracţia de raze X avînd şi dezavantajul alterării probei prin uscarea extractului necesar pentru analiză.

Totuşi, printre dezavantajele cromatografiei ionice cu coloană dublă (coloană de separare şi coloană de neutralizare) trebuie să se menţioneze [12]:

— un plus de complexitate şi, desigur, preţ faţă de sistemul simplu cu o singură coloană;

— utilizarea unei coloane de neutralizare are un efect de lărgire a zonei cromatografice şi, de aici, o micşorare a rezoluţiei (eficacităţii de separare);

— sensibilitate mică faţă de compuşii slabi disociaţi;

— numărul de injectări este limitat de capacitatea coloanei de neutralizare care în timp trebuie regenerată.

F r i t z şi un grup de colaboratori de la Universitatea Iowa (S.U.A.) arăta în anul 1980 că utilizarea unei coloane de neutralizare nu este obligatorie şi prezintă o serie de separări obţinute prin folosirea unei singure coloane (coloana de separare) şi detectorul conductometric [13—15].

Ideea de bază constă în observaţia că sensibilitatea determinării constă în diferenţa dintre conductivităţile echivalente ale eluentului şi a ionilor de analizat. În acest caz, principala regulă în alegerea eluentului este ca diferenţa între conductivitatea eluentului şi a ionilor probei să fie cît mai mare.

Cum majoritatea ionilor prezintă o valoare intermediară a conductivităţii (conductanţei) echivalente, conductivitatea eluentului va trebui să fie ori foarte mare, ori foarte mică.

Aceasta înseamnă că în cazul analizei de anioni se recomandă utilizarea ca eluenți a acizilor organici, a sărurilor lor sau a ionilor hidroxil (conductivitate mare), iar în cazul analizei de cationi compuși cu amoniu cuaternar (conductivitate mică) sau ionii de hidroniu sau etilendiamoniu (conductivitate mare).

Utilizarea ca eluenți a unor acizi organici bi- sau trivalenți în cazul analizei anionilor cu valori pK_a diferite pentru fiecare treaptă de ionizare face mult mai flexibil procesul de optimizare a separării cromatografice, prin faptul că, concentrația de ioni monovalenți (eluent slab), bivalenți sau trivalenți (eluenți puternici) poate fi controlată prin schimbarea pH-ului [16].

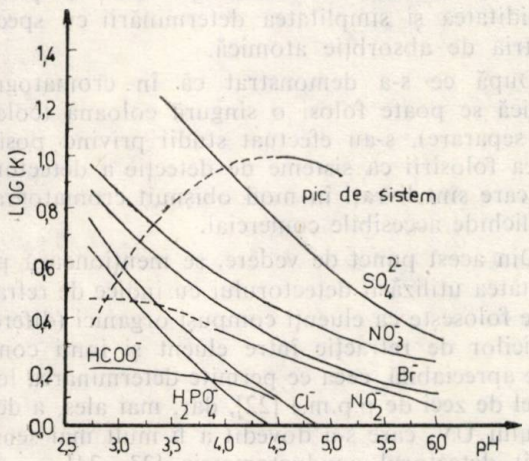


Fig. 10. Valorile log K funcție de pH-ul eluentului (4 mM ac. ftalic) pe un anionit de mică capacitate (Wescan).

În figura 10 se reprezintă variația log K pentru cîțiva anioni în funcție de pH-ul eluentului, care în acest caz este o soluție 4mM de acid ftalic.

Prezența unui așa-numit „pic de sistem" (caracteristic, în general, cromatografiei ionice pe o singură coloană) și care se datorește, în acest caz, desorbției acidului ftalic din coloană la injectarea probei face ca valorile pH-ului favorabile de lucru să fie:

1) pH = 2,7 (practic pH-ul acidului ftalic), cînd picul de sistem apare la începutul cromatografiei, ionii monovalenți ($H_2PO_4^-$, Cl^-, NO_2^-, Br^-, NO_3^-) sînt bine separați, dar SO_4^{2-} este reținut în coloană eluentul este prea slab);

2) pH = 3,7, cînd toți anionii sînt separați și eluați, picul de sistem eluînd între NO_3^- și SO_4^{2-}.

3) pH = 4,5, cînd picul de sistem va apărea după anionul SO_4^{2-}.

Cum valorile pK_a pentru ionizarea acidului ftalic sînt 2,8 și 5,5, urmează că un tampon ftalat va permite un control al optimizării procesului de separare într-un domeniu de pH = 2,5 și aproximativ 6.

Pentru controlul separării într-un domeniu de pH cuprins între 4 și aproximativ 10 se poate folosi acidul p-hidroxibenzoic (pK_a = 3,4 pentru protonul carboxilic și 9,4 pentru protonul fenolic) iar pentru domenii mai largi acidul salicilic (pK_{a1} = 2,97; pK_{a2} = 13,40).

Cromatograma unui amestec de anioni, ca: Cl^-, NO_3^-, I^-, SO_4^{2-}, SCN^-, pe o coloană umplută cu XAD-1 (0,023 m echiv./g), folosind ca eluent ftalat de potasiu (pH = 5,9), este dată în figura 11 [13].

Deși multe separări de anioni sînt efectuate folosind ca eluanți acizi organici bi- sau chiar trifuncționali, utilizarea ca eluent a unor acizi organici monofuncționali se dovedește a fi foarte utilă, îndeosebi în cazul anionilor slab reținuți în coloana cromatografică.

Din acest punct de vedere, utilizarea ca eluent a acidului nicotinic (pK_a = 4,87) este recomandată datorită conductivității echivalente mici și polarității relativ mari, ceea ce îi conferă o bună solubilitate în apă și o adsorbție relativ mică pe porțiunea nepolară a umpluturii cromatografice [16].

În figura 12 se reprezintă separarea unor anioni monovalenți (azidă-formiat I^-, PO_4^{3-}, NO_2^-, Cl^-) care au o afinitate relativ mică, folosind ca eluent o soluție de 10 mM de acid nicotinic și un detector conductometric [17].

Un avantaj al schimbărilor de ioni pe bază de stiren—DVB este și posibilitatea de a lucra la valori mari de pH necesare în analiza acizilor slabi disociați. În acest mod, anionii ca cian (6), sulfură (4), silicat (2), sau borat (1) au putut fi determinați prin cromatografie ionică pe o singură coloană, utilizînd detectorul conductometric.

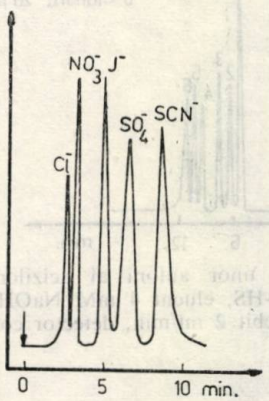


Fig. 11. Separarea unui amestec de anioni pe o coloană cu XAD-1 (0,023 mechiv./g), eluent 5×10^{-4} M ftalat de potasiu (pH = 5,9), debit 2ml/min.

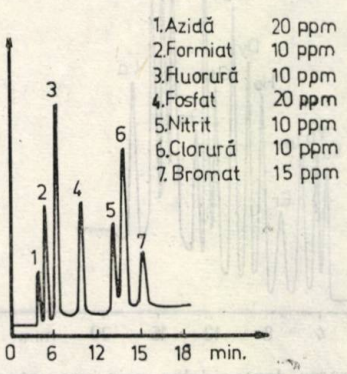


Fig. 12. Separarea unor anioni utilizînd ca eluent o soluție 10 mM de acid nicotinic. Debit 1,5 ml/min. Coloana Wescan anion/R-HS. Detector conductometric.

În figura 13 se arată o astfel de separare utilizînd ca eluent un amestec de 4 mM NaOH —0,5 mM benzoat de sodiu [18].

Pentru astfel de analize, utilizarea unor eluenți cu *p*H mare asigură ionizarea corespunzătoare a acestor acizi și o bună sensibilitate a detectorului conductometric.

Deoarece conductanța echivalentă a acestor ioni este mai mică decît a hidroxidului utilizat în amestecul-tampon de eluție, răspunsul detectorului este inversat (apar picuri negative, semnalul detectorului scade la eluția ionilor din coloană). Practic, se poate modifica polaritatea înregistratorului pentru a face ca aceste picuri să apară în direcție normală.

După cum s-a arătat, analiza cationilor prin cromatografie ionică utilizînd o singură coloană se face folosind ca agenți de eluție acid azotic diluat (1—10 mM), pentru cationii slab reținuți în coloană (monovalenți), iar în cazul cationilor bivalenți etilendiamina.

Chiar specii ionice foarte puternic reținute în coloană, cum ar fi cationii metalelor tranziționale, pot fi separate utilizînd eluanți bivalenți, dar faza mobilă trebuie să conțină și agenți de complexare (acid citric, tartric, acid α-hidroxiizobutiric) pentru a reduce timpii de eluție și a îmbunătăți selectivitatea separării.

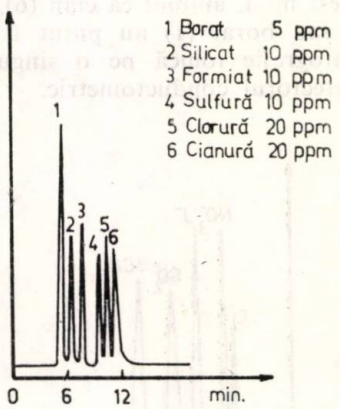


Fig. 13. Analiza unor anioni ai acizilor slabi. Coloana Wescan anion/R-HS, eluent 4 mM NaOH— 0,5M benzoat de sodiu, debit 2 ml/min, detector conductometric.

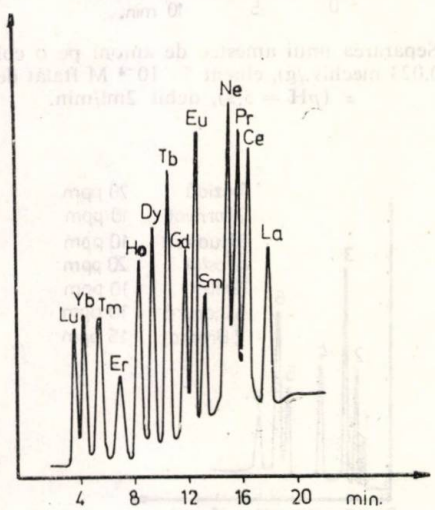


Fig. 14. Separarea lantanidelor prin cromatografie ionică. Coloană $L = 10$ cm, $d_i = 4$ mm, Nucleosil SCX 5 μm, faza mobilă soluție apoasă de acid α-hidroxiizobutiric *p*H = 4,6, gradient linear de conc. 0,018—0,07 moli/l în 20 min. Debit: 0,8 ml/min, conc. 10 μg/ml.

În figura 14 se reprezintă separarea lantanidelor efectuată pe un cationit sulfonic (silicagel), folosind ca fază mobilă acidul α-hidroxiizobutiric [19].

De remarcat faptul că eluția are loc în ordinea constantelor de stabilitate a complecșilor lantanidelor cu acidul α -hidroxiizobutiric (cel mai puțin stabil complex este cel cu La, care este cel mai puternic reținut).

Menționînd că cromatografia ionică a fost folosită pentru determinarea în prezență și a altor cationi, cum ar fi Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Mn [20], elemente din grupa metalelor platinice [21] etc., se apreciază că această metodă rivalizează în ceea ce privește rapiditatea și simplitatea determinării cu spectrometria de absorbție atomică.

După ce s-a demonstrat că în cromatografia ionică se poate folosi o singură coloană (coloana de separare), s-au efectuat studii privind posibilitatea folosirii ca sisteme de detecție a detectorilor cu care sînt livrați în mod obișnuit cromatografele de lichide accesibile comercial.

Din acest punct de vedere, se menționează posibilitatea utilizării detectorului cu indice de refracție care folosește ca eluenți compuși organici (diferența indicilor de refracție între eluent și ionii comuni este apreciabilă, ceea ce permite determinarea lor la nivel de zeci de p.p.m.) [22], dar, mai ales, a detectorului UV, care s-a dovedit a fi mult mai sensibil decît detectorul conductometric [23—24].

Folosirea detectorului UV presupune folosirea unor eluenți care sînt (puternici) absorberi UV.

Pentru exemplificare, se consideră cazul folosirii ca fază mobilă a ftalatului acid de potasiu, folosit de altfel și în cazul utilizării detectorului conductometric.

Spectrul în UV al acestui compus la un *p*H = 6,3 este dat în figura 15.

Se observă că acest compus prezintă două maxime de absorbție la $\lambda = 238$ nm și $\lambda = 283$ nm, ceea ce înseamnă că lucrînd la aceste lungimi de undă semnalul obținut la separarea ionilor anorganici care nu sînt absorberi UV va fi determinat de creșterea transmisiei în celula de detecție, acești ioni fiind transparenți.

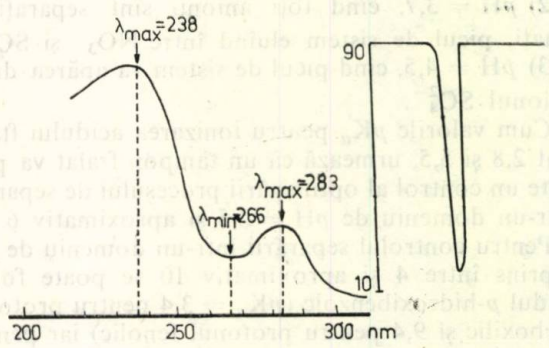


Fig. 15. Spectrul în UV al ftalatului acid de potasiu la *p*H = 6,3.

Scăderea absorbanței eluentului la apariția în celulă a acestor ioni (ionii separați înlocuiesc în celulă ionii de ftalat) se traduce cromatografic prin apariția unui pic negativ (semnalul se poate schimba prin modificarea polarității înregistratorului).

Se consideră că detectorul UV este de 5 pînă la 100 de ori mai sensibil decît detectorul conductometric. În figura 16 se prezintă comparativ cromatogramele obținute în cazul separării anionilor Cl^-(10 p.p.m.), nitrat (25 p.p.m.) și sulfat (25 p.p.m.), utilizînd sistemul de detecție conductometric și UV la $\lambda = 308$ nm.

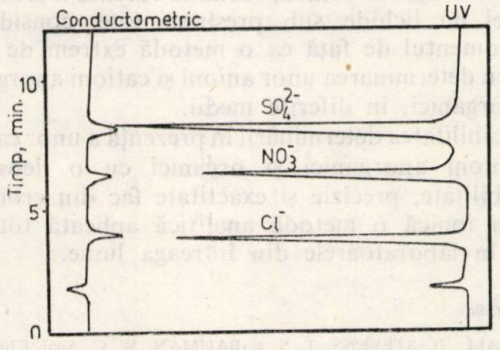


Fig. 16. Separarea Cl^- (10 p.p.m.) nitrat (25 p.p.m.) și sulfat (25 p.p.m.) și detecție conductometrică și UV.

Se observă următoarele:

— răspunsul mult mai puternic în cazul detecției UV chiar în cazul anionilor acizilor slabi, deoarece în acest caz răspunsul nu este în funcție de gradul de ionizare;

— detectorul conductometric poate da picuri pozitive sau negative în funcție de natura (concentrația) eluentului și *p*H. Detectorul UV dă picuri într-o singură direcție;

— domeniul de linearitate este mai mare în cazul detectorului UV.

În tabelul 2 sînt date limitele de detecție pentru cîțiva anioni utilizînd cei doi detectori.

Tabelul 2

Anion	Limita de detecție, p.p.m.	
	conductometric	UV
Clorură	1	0,1
Bromură	1	0,2
Nitrit	1	0,2
Clorat	2	0,2
Nitrat	3	0,3
Sulfat	3	0,3
Iodură	3	0,5
Fosfat	4	0,3
Bromat	5	0,2
Iodat	12	0,4

De asemenea trebuie menționat faptul că în cazul separărilor de amestecuri complexe, îndeosebi cînd sînt prezenți și compuși organici, mecanismul de separare este mai complex; pe lîngă reacțiile clasice tip ion-rășină schimbătoare de ioni, un rol deosebit revenind fenomenului de ecluziune ionică și interacțiunilor hidrofobe întîlnite îndeosebi în cromatografia în fază inversă.

Astfel, conform principiului Donnan, ionii care posedă aceeași sarcină ca rășina schimbătoare de ioni sînt excluși de aceasta.

Acest principiu a fost la început utilizat pentru separarea speciilor moleculare ionizate de cele neionizate, dar poate fi aplicat și pentru separarea compușilor ionici în funcție de gradul lor de ecluziune de către rășină (de exemplu acizii slabi care sînt mai puțin ionizați pot pătrunde mai bine prin stratul Donnan decît acizii tari, fiind eluați mai greu din coloana cromatografică). Acest lucru este ilustrat în figura 17, unde se prezintă separarea amestecului de acizi mono-, bi- și tricloracetic pe un cationit sub forma H^+. Valorile pK_a ale acestor acizi sînt în ordine 2,8; 1,4; 0,7.

În soluție foarte diluată în apă deionizată, numai acidul monocloracetic nu este total ionizat, ceea ce explică eluția sa separat de acizii di- și tricloracetic, care sînt total excluși. Chiar la un pH = 3, deși acidul monocloracetic, și mai puțin disociat, este mai bine separat, acizii di- și tricloracetic sînt practic total excluși. La un pH = 2, disocierea acidului dicloracetic este mai mică ($pK_a = 1,4$), deci gradul de ecluziune este diminuat, ceea ce are ca rezultat separarea corespunzătoare a celor trei acizi [25]. Cromatografia de ecluziune se aplică, printre altele, la separarea acizilor nucleici [26] (schimbătorii de cationi se folosesc pentru ecluziunea anionilor, și invers).

Un exemplu de interacțiune mixtă prin ecluziune ionică și de tip hidrofobic se întîlnește în cazul separării unor acizi organici (fig. 18).

Astfel, dacă mecanismul prin ecluziune Donnan este predominant în prima parte a cromatogramei (unde acizii sînt eluați în ordinea valorilor pK_a),

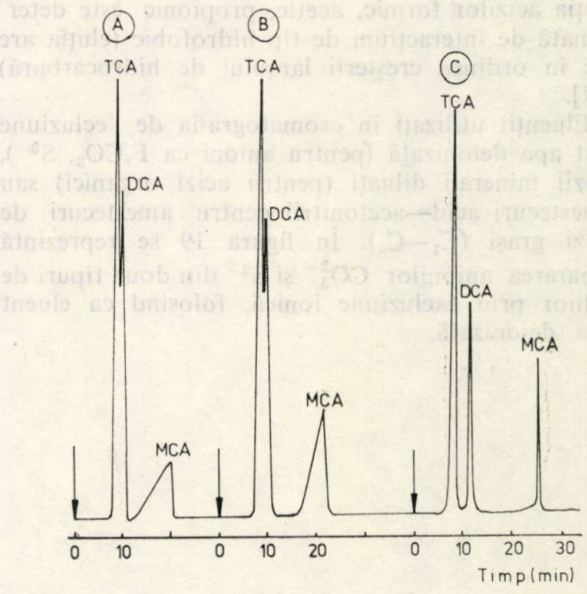


Fig. 17. Separarea acizilor mono-, di- și tricloracetic prin cromatografie de excluziune ionică.

Coloană $L = 30$ cm, $d_i = 12,7$ mm, Aminex 50W—X4, 20—35 μm. Faza mobilă apă deionizată: *A*:1 ml/min; *B*:HCl 10^{-3} M; *C*:HCl 10^{-2} M.

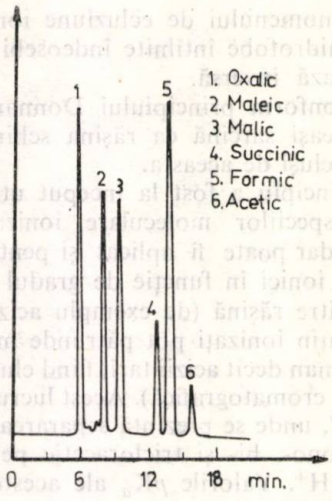


Fig. 18. Analiza unor acizi organici. Coloană Dionex, faza mobilă 1 mM H_2SO_4 1 ml/min. Detector conductometric.

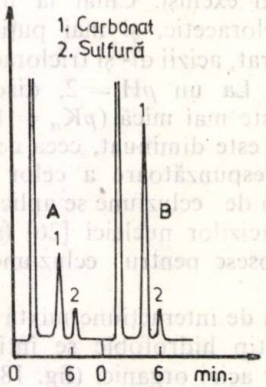


Fig. 19. Analiza anionilor CO_3^{2-} şi S^{2-} din lichior. Coloană Dionex. Fază mobilă apă deionizată 1 ml/min, detector conductometric.

eluţia acizilor formic, acetic, propionic este determinată de interacţiuni de tip hidrofobic (eluţia are loc în ordinea creşterii lanţului de hidrocarbură) [27].

Eluenţii utilizaţi în cromatografia de ecluziune sînt apa deionizată (pentru anioni ca F,CO_3, S^{2-}), acizii minerali diluaţi (pentru acizi organici) sau amestecuri acid—acetonitril pentru amestecuri de acizi graşi (C_1—C_8). În figura 19 se reprezintă separarea anionilor CO_3^{2-} şi S^{2-} din două tipuri de lichior prin excluziune ionică, folosind ca eluent apa deionizată.

Comparativ cu cromatografia prin schimb de anioni, unde se poate lucra într-un domeniu foarte larg de valori de pH, selectivitatea cromatografiei prin ecluziune pentru acizii organici este limitată.

Totuşi, cromatografia prin ecluziune are avantajul că permite obţinerea unei reprezentări complete a tuturor anionilor din probă cu valori pK_a cuprinse între 2 şi 5, ceea ce face posibilă obţinerea unui „finger-print" a probei ce conţine diferiţi acizi în prezenţă.

Concluzii

Cromatografia ionică, variantă recentă a cromatografiei de lichide sub presiune este considerată în momentul de faţă ca o metodă extrem de utilă pentru determinarea unor anioni şi cationi anorganici sau organici, în diferite medii.

Posibilitatea determinării în prezenţă a unor cationi şi anioni anorganici şi organici cu o deosebită sensibilitate, precizie şi exactitate fac din cromatografia ionică o metodă analitică aplicată tot mai larg în laboratoarele din întreaga lume.

Bibliografie

1. SMALL, H. STEVENS, T. S. şi BAUMAN, W. C, Anal. Chem. 47, 1975, p. 1 801.
2. JOHNSON, E. L., Intern. Lab., apr., 1982, p. 110.
3. GJERDE, D. T., FRITZ, J. S. şi SCHMUCKLER, G., J. Chromatogr, **186**, 1979, p. 509.
4. STEVENS, T. S., şi SMALL, H., J. liquid chromatogr., **1**, 1978, p. 123.
5. MULIK, J., PUCKETT, R., WILLIAMS, D., şi SAWICKI, E., Anal. lett., **9**, 1976, p. 653.
6. HANSEN, L. D., RICHTER, B. E., ROLLINS, D. K., LAMB. J. D., şi EATONGH, D. J. Anal. Chem., 51, 1979, p. 633.
7. STEIBER, R., şi MERILL. R., Anal. lett. 12, 1979, p. 273.
8. McCULLOUGH, P. R., şi WORLEY, J. W., Anal. Chem., **51**, 1979, p. 1 120.
9. STEVENS, T. S., TURKELSON, V. T., şi ALBE, W. R., Anal. Chem., **49**, 1979, p. 1 176.
10. * * * Application note, Dionex nr. 14; 1978. p. 12.
11. REUTTER, D. J., BUECHELE, R. C., şi RUDOLPH, T. L., Anal. Chem., **55**, 1983, p. 1 468A.
12. SMITH, R. E., „Ion Chromatography Applications" CRC Press, 1988, p. 10.
13. GJERDE, D. T., FRITZ, J. S., şi SCHMUCKLER, G., J. Chromatogr., **186**, 1979, p. 509.
14. GJERDE, D. T., SCHMUCKLER, G. şi FRITZ, J. S., J. Chromatogr., **187**, 1980, p. 35.
15. FRITZ, J. S., GJERDE, D. T., şi BECKER, R. M., Anal. Chem., **52**, 1980, p. 1 519.
16. GLATZ, J. A. şi GIRALD, J. E., J. Chromatog. Sci., **20**, 1982, p. 266.
17. FRITZ, J. S., DU VAL, D. L., şi BARROU, R. E., Anal. Chem., **56**, 1984, p. 1 177.
18. OKADO, T., şi KUWAMOTO, T., Anal. Chem., 55, 1983, p. 1 001.
19. ELCHUK, S., şi CASSIDY, R. M., Anal. Chem., **51**, 1979, p. 1 434.
20. CASSIDY, R. M., şi ELCHUK, S., Anal. Chem., 55, 1983, 1 200.
21. SEYMOUR, M. D., şi FRITZ, J. S., J. Chromatogr., **188**, 1980, p. 391.
22. BUYTENHUYS, F. A., J. Chromatogr. **218**, 1981, p. 57.
23. COCHRANE, R. AJR. şi HILLMAN, D. E., J. Chromatogr., **241**, 1982, p. 392.
24. SMALL, H., şi MILLER, T. E., Anal. Chem., **54**, 1982, p. 462.
25. TURKELSON, V. T., şi RICHARDS, M., Anal. Chem., **50**, 1978, p. 1 420.
26. SINGAHL, R. P., şi COHN, W. E., Biochemistry, **12**, 1973, p. 1 532.
27. WOOD, R., CUMMINGS, L., şi JUPILLE, T., J. Chromatogr. Sci., **18**, 1980, p. 551.

Intrat în redacţie: 8.X.1988

CORNELIA PĂLIVAN
MARIANA SURMEIAN
VIORICA TAMAŞ
DENISE DOBRESCU
VASILE V. COŞOFREŢ

Aplicarea spectrofotometriei derivative în UV la studiul stabilităţii în timp a unor amestecuri de vitamină A şi vitamină E, depuse pe suport inert

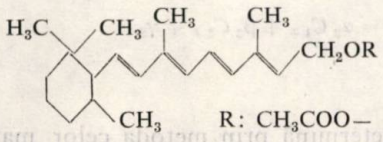
C.Z.: 543.867:577.16

Lucrarea prezintă o nouă posibilitate de determinare în prezenţă a vitaminelor A şi E, depuse pe suport inert indigen Perlit, prin folosirea metodei derivatei întîi a spectrelor în UV. Derivarea spectrelor în UV şi determinările cantitative ale vitaminelor A şi, respectiv, El depuse pe suport inert, au fost realizate cu ajutoru, unor programe de calcul în limbaj FORTRAN în dublă precizie. S-a studiat, de asemenea, stabilitatea în timp a celor două vitamine din produsele menţionate, în scopul folosirii lor ca aditiv furajer în hrana animalelor.

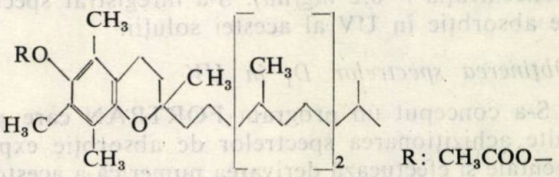
The first derivative UV spectrophotometry has been applied for the simultaneous determination of vitamin A and vitamine E, in a mixture fixed on an inert matrix containing various antioxidants. The stability of vitamin A and E mixtures on the inert matrix was studied in order to use these products as additives to the animal food. The numerical derivation of UV spectra and the quantitative determination of vitamins from the mixtures were made by computer programs, in FORTRAN language, in double precision.

В работе представлена новая возможность определения витаминов А и Е, нанесенных на отечественный инертный носитель Перлит, в присутствии друг друга, путем использования метода первой производной УФ спектров. Нахождение производных УФ спектров и количественное определение витаминов А и Е, нанесенных на инертный носитель, были осуществлены при помощи вычислительных программ на языке ФОРТРАН с двойной точностью. Изучалась также устойчивость во времени обоих витаминов в упомянутых продуктах с целью их использования в качестве фуражных добавок к кормам для животных.

Vitaminele A şi E sînt indispensabile dezvoltării armonioase a organismului animal, fiind preluate prin hrană. Vitamina A (acetatul de retinol, I), datorită structurii sale complexe, se oxidează uşor în catena alifatică [1], rezultînd produse biologic inactive. Vitamina E (acetatul de α-tocoferol, II) este, de asemenea, sensibilă la lumină şi oxigenul atmosferic [2], viteza de descompunere fiind mult mai mică decît a vitaminei A.



I. Vitamina A



II. Vitamina E

Pornind de la necesitatea de a obţine concentrate de vitamine A + E, sub formă de pulbere, pentru a fi adăugate în hrana animalelor şi a păsărilor, s-a studiat stabilitatea în timp a acestor amestecuri depuse pe suport inert indigen (Perlit).

Pentru determinarea vitaminelor A şi, respectiv, E din amestecuri de vitamine A şi E, literatura de specialitate indică metode chimice şi fizico-chimice laborioase [3, 4] sau care prezintă interferenţe, datorită prezenţei produşilor de degradare ai vitaminelor [5—7]. S-au mai folosit ca metode de deter-

Fiz. CORNELIA PĂLIVAN, chim. MARIANA SURMEIAN, dr. chim. VIORICA TAMAŞ, farm. DENISE DOBRESCU şi dr. chim. VASILE V. COŞOFREŢ, Institutul de Cercetări Chimico-Farmaceutice — Bucureşti.

minare a acestora HPLC [8] şi derivata a doua automată a spectrelor în UV [9].

În această lucrare, se descrie o metodă de determinare a vitaminelor A şi E din amestec, metoda derivatei întîi numerice a spectrelor în UV, realizată cu ajutorul unor programe de calcul bazate pe metoda de interpolare cu polinoame Lagrange.

Partea experimentală

Aparatură şi reactivi

S-au folosit acetat de retinol (vitamina A) cu o concentraţie de 1 000 000 U.I./g (La Roche), acetat de α-tocoferol (vitamina E) cu o concentraţie de 1 000 U.I/g (La Roche), alcool etilic absolut (Reactivul) iar ca suport inert Perlit (Institutul de Cercetări pentru Materiale de Construcţii).

Spectrele în UV au fost obţinute cu un spectrofotometru Pye Unicam SP 1800, iar derivarea numerică a acestora s-a realizat pe un calculator CORAL 4 030, în dublă precizie.

Prepararea soluţiilor etalon

Se cîntăresc 50 mg acetat de retinol (vitamina A), se dizolvă şi se aduc la 100 ml cu alcool etilic absolut (soluţia *A*).

Se cîntăresc 50 mg acetat de α -tocoferol (vitamina E), se dizolvă şi se aduc la 100 ml cu alcool etilic absolut (soluţia *B*).

Pentru prepararea soluţiilor etalon, se pipetează cîte 1.0—10.0 ml soluţie *A* şi 5.0—10.0 ml soluţie *B* într-un balon cotat de 25 ml şi se completează la semn cu EtOH absolut.

Se înregistrează spectrele în UV ale acestor soluţii în domeniul 260—340 nm, cu pasul de 2 nm.

Prepararea soluţiilor probă

Probele conţinînd amestecuri de vitamine depuse pe suport inert au fost extrase timp de 15 min. cu 50 ml alcool etilic absolut; 2,5 ml din extractul alcoolic s-au diluat la 25 ml cu acelaşi solvent (concentraţia = 0,2 mg/ml). S-a înregistrat spectrul de absorbţie în UV al acestei soluţii.

Obţinerea spectrelor D_1 în UV

S-a conceput un program FORTRAN care permite achiziţionarea spectrelor de absorbţie experimentale şi efectuează derivarea numerică a acestora.

Datele de intrare ale programului sînt valorile absorbanţei în puncte echidistante:

$$A_i = f(\lambda_i) \qquad (1)$$

unde:

$\lambda i = \lambda_0 + k_i h$

$\lambda_0 = 260$ nm

$h = 0{,}2$ nm

$k_i = 0{,}1 \ldots n$

domeniul spectral considerat fiind $\lambda \in 260—340$ nm.

Pentru eliminarea erorii de estimare, asociată cu citirea punct cu punct a spectrului experimental, s-a realizat în prealabil netezirea valorilor experimentale cu ajutorul unei funcţii de netezire $\varnothing_m(x)$ sub formă de combinaţie liniară de polinoame Cebîshev [10]:

$$\varnothing_m(x) = \sum_j c_j P_{jm}(x) \qquad (2)$$

unde $P_{jm}(x)$ = polinoame Cebîshev.

Punctele de interpolare rezultate în urma prelucrării valorilor experimentale cu polinoame Cebîshev sînt optime pentru exprimarea erorii în intervalul considerat, pentru că asigură minimumul de abatere pătratică medie conform relaţiei:

$$\bar{\tau}^2 = \frac{1}{3}\tau^2 \qquad (3)$$

unde:

τ este abatere pătratică medie a valorilor experimentale;

$\bar{\tau}$ — abaterea pătratică medie a valorilor netezite.

Valorile obţinute în urma netezirii au fost derivate numeric cu ajutorul polinoamelor de interpolare Lagrange. Acestea au proprietatea de a fi egale cu valoarea funcţiei A în fiecare punct de definiţie (λ_i) şi de a o aproxima între aceste puncte, derivarea bazîndu-se pe relaţia:

$$y'(x) \simeq L'_n(x) \qquad (4)$$

unde $L'_n(x)$ sînt polinoame Lagrange.

Metoda primei derivate a spectrelor în UV

Metoda primei derivate a spectrelor de absorbţie în UV este indicată în literatură [11], atît pentru determinarea cantitativă a amestecurilor multicomponente [12—13], cît şi pentru urmărirea stabilităţii medicamentelor, înlăturînd interferenţele datorate produşilor de degradare [14, 15].

Această metodă se aplică la determinarea componenţilor din amestecuri pe baza relaţiei de liniaritate între $dA/d\lambda$ şi concentraţie, rezultate în urma studierii curbelor derivate ale componenţilor separaţi în funcţie de concentraţie.

Se fac măsurători la două lungimi de undă corespunzătoare maximelor spectrelor derivate, folosindu-se setul de amestecuri standard (soluţii etalon), (C_{1i}, C_{2i}) $i = 1$, N.

Determinarea concentraţiei vitaminei A (C_1) şi, respectiv, a vitaminei E (C_2) din amestec se face cu ajutorul sistemului:

$$\left(\frac{dA}{d\lambda}\right)_1 = \alpha_1 C_{1x} + \beta_1 C_{2x} + \gamma_1 \qquad (5)$$

$$\left(\frac{dA}{d\lambda}\right)_2 = \alpha_2 C_{1x} + \beta_2 C_{2x} + \gamma_2$$

unde:

— α_i, β_i, γ_i se determină prin metoda celor mai mici pătrate, cu ajutorul setului de amestecuri standard (soluţii etalon);

— C_{1x} este concentraţia vitaminei A din amestec;

— C_{2x} — concentraţia vitaminei E din amestec

Rezultate și discuții

Spectrul în UV al amestecului de vitamine A și E este un spectru de suprapunere de benzi, maximele de absorbție fiind foarte apropiate ca lungimi de undă ($\lambda_A = 326$ nm, $\lambda_E = 284$ nm), coeficientul molar de absorbție al vitaminei A fiind de aproximativ 10 ori mai mare decît cel al vitaminei E (fig. 1*a*).

De aceea, nu se poate aplica metoda Vierordt [16] de determinare a concentrației componenților, erorile în determinarea vitaminei A fiind de 5%, în timp ce erorile în determinarea vitaminei E sînt mai mari de 25%.

În programul de determinare numerică, s-au folosit polinoame Lagrange de ordinul 4, respectiv fiecare punct derivat se obține cu ajutorul a 5 puncte experimentale.

Spectrele în UV derivate (fig. 1 *b*) au picuri mai înguste, derivata întîi fiind mult mai sensibilă la forma liniei.

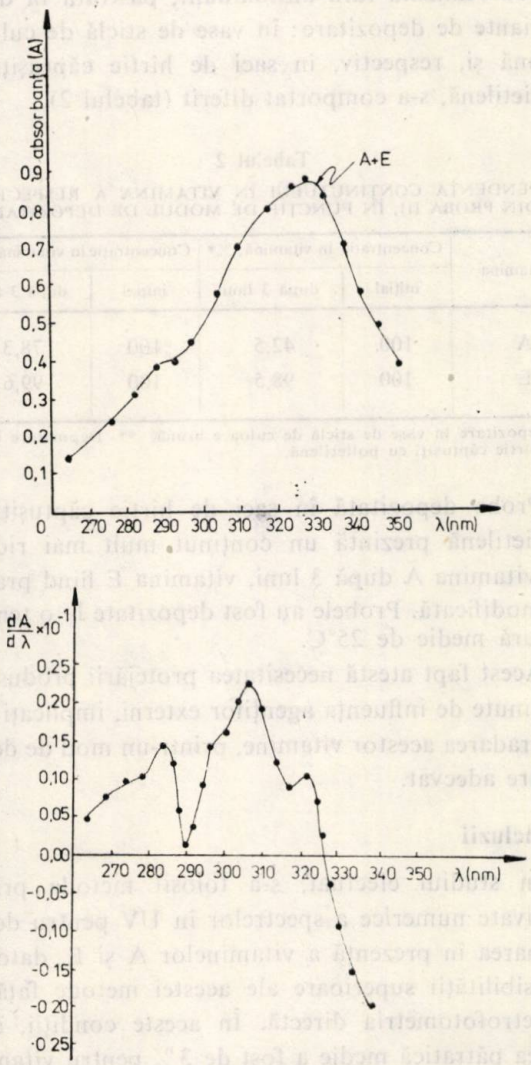


Fig. 1. Spectrele de absorbție în UV (*a*) și derivatele acestora (*b*) pentru amestecul vitamină A + vitamină E ($c_A = 1{,}27$ mg/ml; $c_E = 5{,}00$ mg/ml) solvent alcool etilic abs.

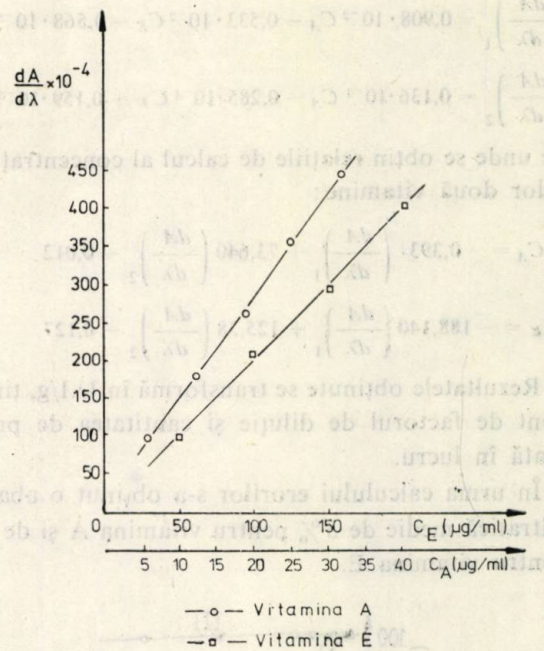


Fig. 2. Verificarea relației $dA/d\lambda = f(c)$ pentru vitamina A, respectiv vitamina E.

Pentru aplicarea metodei Vierordt folosind maximele spectrelor derivate în UV, s-a studiat liniaritatea $dA/d\lambda = f(c)$ pentru vitamina A, respectiv E, în domeniul de concentrație corespunzător probelor de analizat (fig. 2).

În urma analizei de regresie liniară, se constată că există liniaritate între $dA/d\lambda$ și concentrație pentru ambele vitamine, conform relațiilor din tabelul 1.

Tabelul 1

STUDIUL LINIARITĂȚII $dA/d\lambda$ ÎN FUNCȚIE DE CONCENTRAȚIE PRIN ANALIZA DE REGRESIE LINIARĂ

Component	λ, nm	Ecuația de regresie	Coeficient de corelație τ
Vitamina A	294	$(dA/d\lambda)_1 = 0{,}0105C + 0{,}0012$	$\tau = 0{,}9992$
	306	$(dA/d\lambda)_2 = 0{,}0142C + 0{,}00013$	$\tau = 0{,}9996$
Vitamina E	294	$(dA/d\lambda)_1 = 0{,}010C + 0{,}0016$	$\tau = 0{,}9973$
	306	$(dA/d\lambda)_2 = 0{,}011C + 0{,}0007$	$\tau = 0{,}9992$

S-au ales ca lungimi de undă $\lambda_1 = 294$ nm și $\lambda_2 = 306$ nm. Valorile $(dA/d\lambda)$ din spectrele în UV derivate ale amestecurilor pentru λ_1 și $\lambda_2/(dA/d\lambda)_1$ și, respectiv, $(dA/d\lambda)_2/$ se folosesc la determinarea concentrației vitaminei A și a vitaminei E cu ajutorul sistemului (6):

$$\left(\frac{dA}{d\lambda}\right)_1 = 0{,}908 \cdot 10^{-2} C_A - 0{,}533 \cdot 10^{-2} C_E - 0{,}568 \cdot 10^{-3}$$

$$\left(\frac{dA}{d\lambda}\right)_2 = 0{,}136 \cdot 10^{-1} C_A - 0{,}285 \cdot 10^{-4} C_E + 0{,}159 \cdot 10^{-3} \quad (6)$$

de unde se obţin relaţiile de calcul al concentraţiilor celor două vitamine:

$$C_A = -0{,}393 \cdot \left(\frac{dA}{d\lambda}\right)_1 + 73{,}640 \left(\frac{dA}{d\lambda}\right)_2 - 0{,}012 \quad (7)$$

$$C_E = -188{,}140 \left(\frac{dA}{d\lambda}\right)_1 + 125{,}38 \left(\frac{dA}{d\lambda}\right)_2 - 0{,}127$$

Rezultatele obţinute se transformă în U.I/g, ţinînd cont de factorul de diluţie şi cantitatea de probă luată în lucru.

În urma calculului erorilor s-a obţinut o abatere pătratică medie de 3% pentru vitamina A şi de 5% pentru vitamina E.

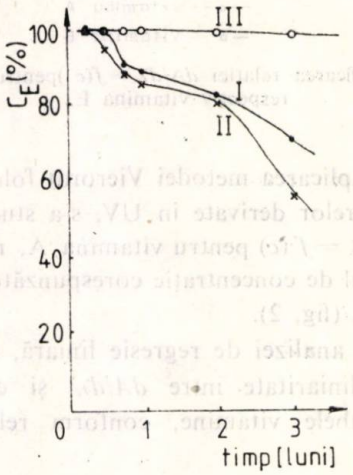


Fig. 3. Variaţia în timp a concentraţiei în vitamină A a unor amestecuri de vitamine A şi E depuse pe suport inert Perlit: I — amestec de vitamine A şi E cu antioxidant Etoxichin pur 0,2%; II — amestec de vitamine A şi E cu antioxidant Etoxichin brut 0,2% III — amestec de vitamine A şi E.

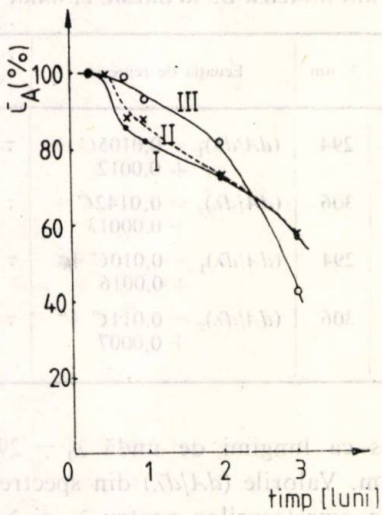


Fig. 4. Variaţia în timp a concentraţiei în vitamină E a unor amestecuri de vitamine A şi E, depuse pe suport inert Perlit: I — amestec de vitamine A şi E cu antioxidant Etoxichin pur 0,2%; II — amestec de vitamine A şi E cu antioxidant Etoxichin brut 0,2%; III — amestec de vitamine A şi E.

Pentru studierea stabilităţii în timp a celor două vitamine din amestec, probele au fost analizate la intervale de o săptămînă, timp de 3 luni.

Rezultatele obţinute sînt prezentate în figura 3 pentru vitamina A şi în figura 4 pentru vitamina E, ele indicînd o comportare diferită a probelor, în funcţie de modul de condiţionare galenic.

Probele se consideră corespunzătoare, atîta timp cît conţinutul în vitamină se păstrează la min. 90% din concentraţia iniţială.

Proba ce nu conţine antioxidant (III în fig. 3 şi 4) îşi păstrează conţinutul în vitamina A timp de o lună, în timp ce conţinutul în vitamina E se păstrează constant timp de 3 luni. Adaosul de antioxidant (etoxichin pur şi etoxichin brut), nu îmbunătăţeşte stabilitatea acestor vitamine, ele degradîndu-se după aproximativ două săptămîni (I şi II în fig. 3 şi 4).

Urmărind în continuare aspecte ale stabilităţii acestor produse, se constată că un rol important îl are şi modul de ambalare şi depozitare. Astfel, proba realizată fără antioxidant, păstrată în două variante de depozitare: în vase de sticlă de culoare brună şi, respectiv, în saci de hîrtie căptuşiţi cu polietilenă, s-a comportat diferit (tabelul 2).

Tabelul 2

DEPENDENŢA CONŢINUTULUI ÎN VITAMINA A RESPECTIV E DIN PROBA III, ÎN FUNCŢIE DE MODUL DE DEPOZITARE

Vitamina	Concentraţie în vitamină, %*		Concentraţie în vitamină, %**	
	iniţial	după 3 luni	iniţial	după 3 luni
A	100	42,5	100	78,3
E	100	98,5	100	99,6

* Depozitare în vase de sticlă de culoare brună. ** Depozitare în sac de hîrtie căptuşiţi cu polietilenă.

Proba depozitată în saci de hîrtie căptuşiţi cu polietilenă prezintă un conţinut mult mai ridicat în vitamina A după 3 luni, vitamina E fiind practic nemodificată. Probele au fost depozitate la o temperatură medie de 25°C.

Acest fapt atestă necesitatea protejării produselor obţinute de influenţa agenţilor externi, implicaţi în degradarea acestor vitamine, printr-un mod de depozitare adecvat.

Concluzii

În studiul efectuat, s-a folosit metoda primei derivate numerice a spectrelor în UV pentru determinarea în prezenţă a vitaminelor A şi E, datorită sensibilităţii superioare ale acestei metode faţă de spectrofotometria directă. În aceste condiţii, abaterea pătratică medie a fost de 3% pentru vitamina A şi 5% pentru vitamina E, în domeniul de concentraţie a probelor studiate.

Aplicarea acestei metode a permis urmărirea rapidă a stabilității în timp a vitaminelor A și E, depuse pe suport inert indigen (Perlit), în vederea administrării lor ca aditiv furajer în hrana animalelor.

În ce privește stabilitatea celor două vitamine liposolubile foarte puțin stabile, s-a constatat că etoxichinul nu asigură stabilizarea lor; probele care conțin numai vitaminele A și E, depuse pe suportul inert, având o stabilitate mai mare.

Bibliografie

1. MOLICA, T., J. Pharm. Sci. **67**, 1978, p. 447.
2. GRECU, I. și CUREA, E. ,,Stabilitatea medicamentelor,'' Ed. Medicală București, 1987.
3. FISHER, W. T. și EDWARDS, N. M., J. Pharm. Sci. **53**, nr. 3, 1964, p. 294.
4. MIT'KINA, L. I., RENKOVA, Z. S. și ZHILNIA, O. D., Farmatsyia **34**, nr. 1, 1985, p. 42.
5. UHLIK, B. și MUNK, M., Kem. u Ind. **13**, nr. 5, 1964, p. 336.
6. UHLIK, B., Kemija Ind. **13**, nr. 9, 1964, p. 685.
7. MACHEK, G., Sci pharm., **34**, nr. 2, 1966, p. 122.
8. YUMEI, W., PINZHI, T. și SHANLIAN, W., Sepu 2, nr. 4, 1985, p. 209.
9. ZHAOYONG, D. și LILI, W., Yiyao Gongye, **17**, nr. 8, 1986, p. 358.
10. VOLKOV, E. A., ,,Numerical methods,'' MIR Publ. Moscow, 1986.
11. WAHBI, A. M. și EBEL, S., Anal. Chim. Acta, 70, 1974, p. 57.
12. SUZUKI, N. și KURODA, R., Mikrochim. Acta, III, 1987, p. 47.
13. BANERA, A. B., BANERA, P. B., ESEUDERA, M. Y. și MARTINEZ, F. B. Analyst, **112**, nr. 4, 1987, p. 481.
14. ABDEL HAMID, M. E., Analyst, **112**, 1987, p. 895.
15. ABDEL HAMID, M. E. și BARAY, M. H., Anal. Lett. **19**, nr. 9 10, 1986, p. 1053.
16. GLENN, A. L., J. Pharm, Pharmac. 12, 1960, p. 595.

Intrat în redacție: 6.X.1988

INSTITUTUL CENTRAL DE CHIMIE
REVISTA DE CHIMIE

Redacția: Calea Plevnei 139, Sectorul VI, 77 131 București, CP 12—202, telefon 13 25 90, telex 10944 ichim.
Administrația: I.A.D.T.I.Ch.P. — București, str. Bosianu 27—29, sectorul IV; telefon 81.53.15 sau 15 68 99, int. 148; cont virament 30.14.6.03.01, B.N. R.S.R. filiala sectorului IV. Abonamente și comenzi de publicitate se primesc pe adresa administrației. Cititorii din străinătate se pot abona prin Rompresfilatelia — sector export—import presă, P.O. Box 12—201, telex 10376—prsfir, București, Calea Griviței nr. 64—66, România.

Tiparul executat la Întreprinderea Poligrafică ,,Arta Grafică''. Calea Șerban Vodă, nr. 133—135, București

Index 44304.

LEUNA-Lizenzen

LICENȚE—recunoscute pe plan internațional

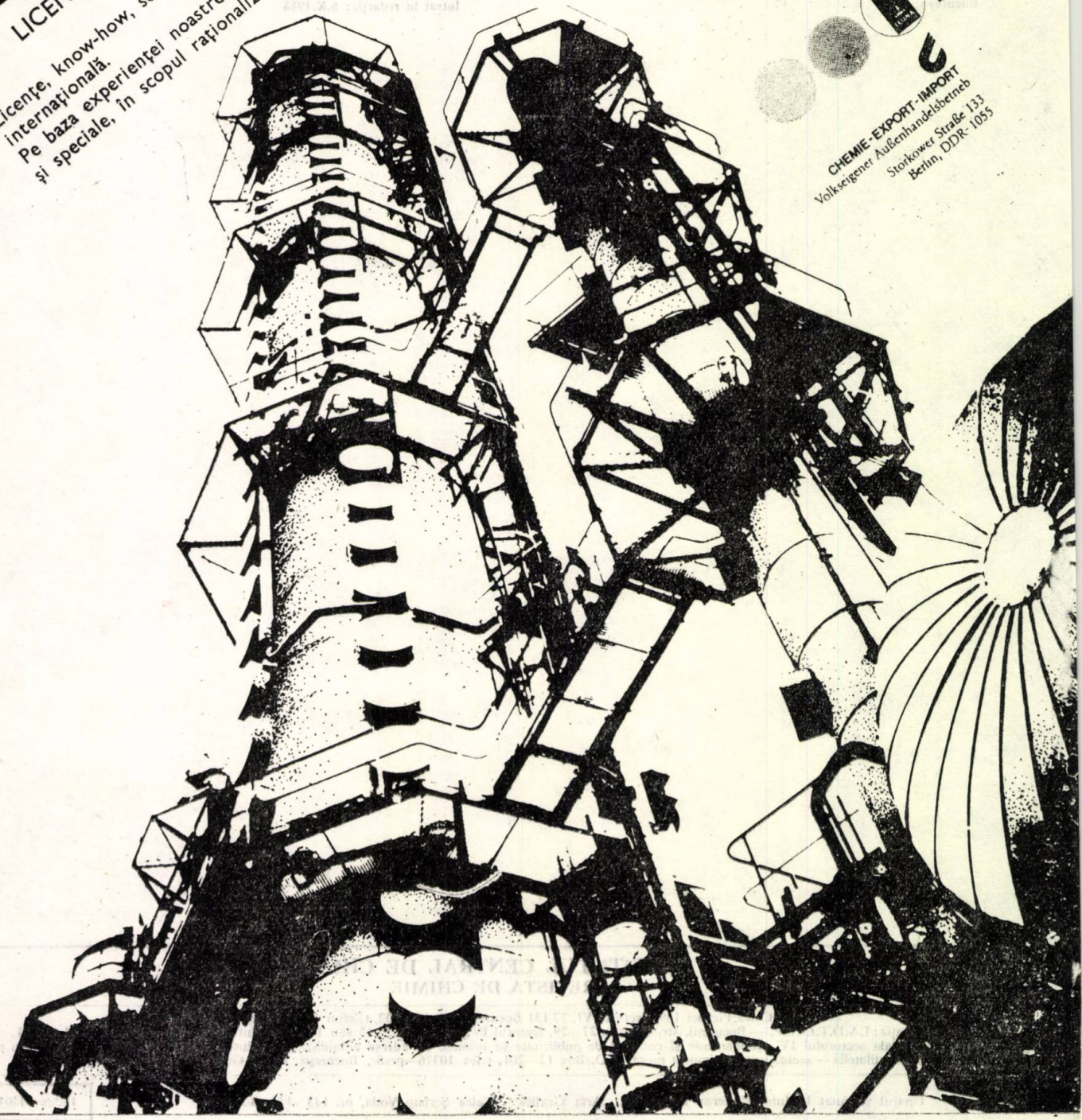
Licențe, know-how, software din Leuna — o contribuție la cooperarea internațională.
Pe baza experienței noastre vă oferim soluții pentru cazuri deosebite și speciale, în scopul raționalizării și creșterii productivității.

Oferta noastră cuprinde:
- procedee pentru prelucrarea deșeurilor din acid sulfuric, în urma rafinării oleumului din hidrocarburi;
- procedee și know-how pentru prelucrarea petrolului;
- sisteme de programe pe computer COMDAT pentru băncile de date;
- metode moderne de analiză pentru fabricarea și prelucrarea maselor plastice.

Sîntem expozanți la ediția de primăvară și toamnă ale tîrgului de la Leipzig.

VEB Leuna-Werke
»Walter Ulbricht«
Leuna, DDR-4220

CHEMIE-EXPORT-IMPORT
Volkseigener Außenhandelsbetrieb
Storkower Straße 133
Berlin, DDR-1055



DEWAG Halle

Industrial central for dyestuffs, paints and detergents

309, Ion Şulea Blvd.-Bucharest
Phones: 306835; 305730; Telex: 10497

produces and delivers a wide range of detergents and auxiliaries based on surface-active substances:

- light wash detergents PERLAN ALB
- heavy wash detergents DETIM
- detergents for automatic washing machines DERO AUTOMATIC
- universal detergents ELDET

- auxiliaries for the textile, chemical fibres and leather industry
- pesticide emulgators
- metal degreasing substances
- auxiliaries and emulgators for other industrial fields

Chimica

Exporter:

CHIMICA
FOREIGN TRADE COMPANY
202 A, Splaiul Independenţei
Bucharest-Romania
Phones: 49 50 60; 49 50 10
Telex: 10073; 11489 chico-r

Danubiana

foreign trade company

10. Republicii Blvd.; Telephone: 15.60.51; 15.60.52
Telex: 11184, 11697; Danex
P.O.B.; 1 — 74; BUCHAREST — ROMANIA

DANUBIANA — Foreign Trade Company set up in 1950, is well-famed for having the longest activity in the field of commerce and foreign trade cooperation for basic petrochemical and chemical products.

DANUBIANA exports products turned out by the following Industrial Centrals:

— Industrial Central for Refineries and Petrochemistry, Brazi
— Industrial Central for Refineries and Petrochemistry, Pitești
— Industrial Central for Rubber Processing, Bucharest
— Industrial Central for Synthetic Fibres and Yarns, Săvinești
— Industrial Central for Inorganic Products, Rîmnicu-Vîlcea
— Industrial Central for Plastic Materials Processing, Bucharest

DANUBIANA offers an export list including both basic and inorganic chemicals and petrochemical products, used in almost all industrial domains.

DANUBIANA also conducts import operations for various products such as raw materials, catalysts, polymers, certain solvents, pesticides, substances used in laboratory analyses a.o.

DANUBIANA develops a large activity of promoting economic relationships, by participating in numerous international manifestations, on all continents, such as exhibitions, symposiums, general or specialized fairs, organized both by the Company itself and by the Chamber of Commerce and Industry of the Socialist Republic of Romania holding commercial and cooperation relationships with 5,720 firms, all over the world.

Another form of cooperation (besides long-term contracts for import/export, long-term conventions, or other activities) is represented by ventures with joint capital, Romanian and foreign, set up in various countries of the world and working in the field of commercializing chemical products such as, for instance:

DECOFRA in France
CONTICHEMIE in the Federal Republic of Germany
ARCODE in Great Britain
ROMITAL in Italy
CAROCHEM in Spain
AMROCHEM in the United States of America.

DANUBIANA — Foreign Trade Company has been largely noted for its activity on the occasion of various exhibitional manifestations, a number of products presented being awarded diplomas.

DANUBIANA — Foreign Trade Company was awarded several distinctions, among which we mention — the International Trophee for Quality — Madrid, 1976, The Gold Mercury, 1980 a.o., a fact which constitutes an acknowledgement of its activity.

ORSZÁGOS MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖZPONTES KÖNYVTÁR 1883

STOP

ROMANIAN TYRES

COMFORT, SECURITY, LONG-RAGE ON ANY ROAD!

The Romanian tyre-manufacturing industry offers for export high quality products, under world-wide known trade marks Danubiana and **VICTORIA**

From the export list:

- Radial car tyres, steel belted — D210, D218, D310.
- Radial car tyres, textile belted — D91, D201, D202.
- Radial lorry tyres, steel belted and all-steel — D410, D510, D530.
- Lorry tyres, cross-ply — V78, V95, V122, D135, D136.
- Tyres for tractors and other agricultural machines, bias and radial construction.

EXPORTER:

DANUBIANA — Foreign Trade Company

Bucharest — Romania ● 10, Republicii Blvd. ● P.O.B.: 1-74
Phone: 15.60.51 15.60.52 ● Telex: 11184/11697 Danex-P

Chimica

ROMANIAN DRUGS

1989 APR 13

TRADE MARKS KNOWN WORLD-WIDE!

- GEROVITAL H3® — general stimulant for metabolism.
- ASLAVITAL® — growth stimulant for children.
- BOICIL® — antialgic, decontractant, antirheumatic.
- TROFOPAR® — hepatoprotective, hepatotrophic.
- RODILEMID® — herpes medication.
- APILARNIL® — complex tonic, based on bee products.

Exporter:

CHIMICA
Foreign Trade Company

Bucharest – Romania
202 A, Splaiul Independenței
P.O.B.: 3915
Telephone: 49.43.35
Telex: 011489/010073 Chico-R
Fax: 49.67.85